

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI POLİMER YAPILARIN KÜÇÜK AÇI X-IŞINI
SAÇILMA YÖNTEMİ (SAXS) İLE İNCELENMESİ**

**Ömer ALTUNDAĞ
FİZİK ANABİLİM DALI**

ŞANLIURFA

2012

Yrd. Doç. Dr. Ömer ÇELİK danışmanlığında, Ömer Altundağ' ın hazırladığı “Bazı polimer yapıların Küçük Açık X-ışını Saçılma (SAXS) Yöntemi ile İncelenmesi” konulu bu çalışma 19/09/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ömer ÇELİK

Üye : Prof. Dr. Semra İDE

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOŞAL

Bu Tezin Fizik Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım

Prof. Dr. Mehmet CİCİ
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
3.MATERYAL ve YÖNTEM.....	6
3.1 Polimerle İlgili Temel Bilgi.....	6
3.2. Küçük Açılı X-ışını Saçılması Yöntemi.....	8
3.2.1. X-ışınlarına genel bakış.....	8
3.2.2. X-ışınları ve Özellikleri.....	9
3.2.3. X-ışınlarının oluşumu	10
3.2.3.1. Karakteristik X-ışınları.....	10
3.2.3.2. Sürekli X-ışınları.....	11
3.2.4. X-ışınlarının madde ile etkileşimi.....	11
3.2.5 X-ışınlarının saçılması.....	11
3.2.5.1 Elektronlardan saçılma.....	12
3.2.5.1.1 Tek elektrondan saçılma.....	12
3.2.5.1.2 İki elektrondan saçılma.....	16
3.2.5.2 Bir atomdan saçılma.....	18
3.2.5.3 Kristal yapıdan saçılma.....	19
3.2.6. Küçük Açılı X-ışını Saçılması (SAXS).....	20
3.2.6.1. Küçük q bölgesi.....	25
3.2.6.1.1. Jirasyon yarıçapının bulunması.....	25
3.2.6.2. Orta q bölgesi.....	30
3.2.6.3. Büyük q bölgesi ve Porod yasası.....	31
3.2.7. Basit geometrilere sahip oluşumlar ile ilgili bazı yapısal bilgiler.....	34
3.3 SAXS Deneysel Düzenliği.....	38
3.3.1 X-ışını Kaynağı.....	39

3.3.2. Kolimatör.....	40
3.3.3. Örnek Bloğu.....	41
3.3.4. Algıç sistemi.....	41
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMALAR.....	43
4.1 İncelenen Örneklerin Sentezi.....	44
4.2. SAXS Yöntemi ile Yapılan Analizler ve Saçılma Desenleri.....	48
4.2.1. Fit işlemleri.....	52
4.2.1.1. Fit işlemleri sonucunda elde edilen uyum grafikleri.....	55
4.2.1.2. Fit işlemleri sonucu bulunan veriler.....	57
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	60
ÖZGEÇMİŞ.....	65
KAYNAKLAR.....	66
ÖZET.....	68
SUMMARY.....	69

ÖZ

Yeni polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu, bilimsel araştırmalar ve teknolojik gelişmeler için çok önemlidir. SWAXS(Küçük ve büyük açılarda X-ışını saçılması) yöntemi yeni sentezlenen üç yeni polimerin, {[Cu(IPA)I₂] K₂}_n, [Al(pydc)₂K]_n, Cd (Cystein)₂I₄ve Cu/ZnO/Al₂O₃'ün tanımlanmasında kullanılmıştır ve bu yöntemle ince kesit şeklindeki örneklerin uzun mesafeli düzeni için nano boyutlu benzer/farklı elektron yoğunluğu bölgeleri incelenmiştir. Bu bölgelerin boyut, şekil ve uzaklık dağılımı da saçılan X-ışınları kullanılarak incelenmiştir. Bu örneklerin lokal çevrede ve uzun mesafedeki düzenleri, X-ışını kırınım (XRD) yöntemlerinden biri olan eş zamanlı SAXS ve WAXS ölçümleri kullanılarak açıklanmaya çalışılmış ve elde edilen veriler değerlendirilmiştir. Saçılma profilleri 1200 saniye boyunca CuK_α ışını kullanılarak HECUSSWAXS sistemi ile kaydedilmiştir. İlk yapısal parametreler saçılma desenlerinin Guinier ve Porod bölgelerinden elde edilmiştir. Daha sonra üç boyutlu uygun yapısal modeller, deneysel veriler için geliştirilmiş ve uygulanmıştır.

Yüksek Lisans Tezi

BAZI POLİMER YAPILARIN KÜÇÜK AÇI X-IŞINI SAÇILMA YÖNTEMİ (SAXS) İLE İNCELENMESİ

Ömer ALTUNDAĞ

Harran Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ömer ÇELİK

Yıl:2012, Sayfa: 76

ANAHTAR KELİMELE: Saks, XRD, Polimerler

ABSTRACT

The synthesis and characterization of novel polymeric materials is crucially important for new scientific researches and technological applications. SWAXS method have been used to characterize three novel synthesized $\{[\text{Cu}(\text{IPA})\text{I}_2] \text{K}_2\}_n$, $[\text{Al}(\text{pydc})_2\text{K}]_n$, $\text{Cd}(\text{Cystein})_2\text{I}_4$ and $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and the nanosized similar/different electron density regions in long range order of the samples in the form of thin sections have been investigated. Size, shape and pair distributions of these regions have been also examined by using scattered X-rays. So the local environments and long range orders of these samples have been explained by using simultaneous SAXS and WAXS measurements that are one of methods of X-ray diffraction (XRD) and the evaluated data. Scattering profiles were measured by an HECUSSWAXS system using CuK_α radiation during 1200 seconds. The first structural parameters have been obtained from Guinier and Porod regions of scattering patterns. Three dimensional suitable structural models were then developed and applied to experimental data.

MSc Thesis

CHARACTERIZATION BY SMALL ANGLE X-RAY SCATTERING (SAXS) METHOD OF SOME POLYMER STRUCTURES

Ömer ALTUNDAĞ

Harran University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ömer ÇELİK

Year: 2012, Page: 76

KEY WORDS: Saxes, XRD, Polymers

TEŐEKKÖR

Bu alıŐma ve tezin gerçekleŐmesinde, Sayın tez danıŐmanım Yrd. Doç. Dr. Ömer ÇELİK'e çalıŐmamın sonuca ulaŐtırılmasında karŐılaŐtıĐım maddi ve manevi güçlüklerin aŐılmasında yardımları ve yol göstericiliği için,

Sayın Prof. Dr. Semra İDE'ye, örneklemin SAXS cihazında incelenmesinde Hacettepe X-ışınları laboratuvarı kapısını açtığı ve çalıŐmamın sonuca ulaŐtırılmasına katkıları ve yol göstericiliği için,

Sayın Maryam RANGBAR'a tez çalışmasında incelenen polimer örneklemin temin ettiği için,

Caner TUKEL'e ve İlghar ORUJALIPOOR'a bilgi paylaŐımı ve yardımları için,

BaŐta anne ve babam olmak üzere tüm aileme, eĐitim hayatım boyunca beni destekledikleri için,

Ayrıca Fizik bölümünün tüm personeline teŐekkürü bir borç bilirim.

Ömer ALTUNDAĞ

Şanlıurfa, 2012

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 3.1. Gelen X-ışınımı dalgasının tek elektronla etkileşimi.....	12
Şekil 3.2. Gelen ışın, hedef ve θ ve φ 'deki $d\Omega$ katı açısı içinde saçılan demeti gösteren etkileşim geometrisi.....	14
Şekil 3.3. Gelen X-ışınının tek elektronla etkileşmesi sırasında ψ açısının değişmesi.....	15
Şekil 3.4. İki elektronlu bir sistemden saçılma.....	17
Şekil 3.5. Saçılma vektörü ve dalga vektörleri arasındaki ilişki.....	17
Şekil 3.6. X-ışınlarının bir atomdan saçılması.....	18
Şekil 3.7. T: X-ışını kaynağı, S: Örnek, θ : Saçılma açısı, D: Alan dedektörü, E: Çizgi dedektörü, F: Altfon (bkg) saçılma.....	21
Şekil 3.8. SAXS eğrisinden bölgelere göre edinilen bilgiler.....	23
Şekil3.9. İki farklı boyutta oluşum içeren örnekten saçılma desenleri.....	24
Şekil 3.10. Guinier bölgesini gösteren bir grafik.....	26
Şekil 3.11. Porod bölgesini gösteren $I(q).q^4 - q$ grafiği.....	31
Şekil 3.12. Q yapı değişiminin belirlenmesi için çizilen grafik.....	33
Şekil 3.13. R yarıçaplı küre için beklenen saçılma deseni şekli.....	35
Şekil 3.14. R yarıçapı ve L uzunluğuna sahip silindirik yapı için beklenen saçılma deseni.....	36
Şekil 3.15. Kratky geometrisine sahip laboratuvar tipi SWAXS sisteminin temel elemanları.....	38
Şekil 3.16. Kullanılan X-ışını tüpü.....	39
Şekil 3.17. 50 kV tüp geriliminde elde edilen (bakır tüp) X-ışını spektrumu.....	40
Şekil 3.18. Örnek tutacağı.....	41
Şekil 3.19. Kullanılan dedektör tipi ve özellikleri.....	42
Şekil 4.1. SWAXS cihazı HECUS Markasının SYSTEM3 SWAXS modeli.....	43
Şekil 4.2. Örnek1 polimerinin kimyasal yapısı.....	44
Şekil 4.3. Örnek2 polimerinin kimyasal yapısı.....	45
Şekil 4.3. Örnek3 polimerinin kimyasal yapısı.....	46
Şekil 4.5. Örnek4 polimerinin kimyasal yapısı.....	47
Şekil 4.6. ASA3 Programının bazı ara yüz görüntüleri.....	49
Şekil 4.7. Örneklerin Log I(q)-Log(q) grafiği.....	50
Şekil 4.8. Elipsoid çekirdek -kabuk modeli.....	53
Şekil 4.9. Örnek1 için saçılma uyum grafiği.....	55
Şekil 4.10. Örnek2 için saçılma uyum grafiği.....	56
Şekil 4.11. Örnek3 için saçılma uyum grafiği.....	56

Şekil 4.12. Örnek4 için saçılma uyum grafiği.....	57
Şekil 5.1. Fractal model için saçılma deseni.....	61
Şekil 5.2. Elipsoid çekirdek-kabuk model için saçılma deseni.....	61
Şekil 5.3. Örnek1 için saçılma deseni.....	62
Şekil 5.4. Örnek2 için saçılma deseni.....	62
Şekil 5.5. Örnek3 için saçılma deseni.....	63
Şekil 5.6. Örnek4 için saçılma deseni.....	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 3.1 X-ışınlarının genel özellikleri ve madde ile etkileşimi.....	10
Çizelge 3.2. Saçılan X-ışını şiddet ve genliğinin Fourier dönüşümleri ile elde edilen gerçek uzaya ait yapısal bilgiler.....	22
Çizelge 4.1. Deneysel çalışmalarla ilgili bazı bilgiler.....	43
Çizelge 4.2. SWAXS Cihazı ile ilgili teknik bilgiler.....	48
Çizelge 4.3. Örneklerin Rg ve Q tablosu.....	51
Çizelge 4.4. Örnek1 örneği için fit işlemleri sonunda hesapladığımız yapısal parametreler.....	57
Çizelge 4.5. Örnek2 örneği için fit işlemleri sonunda hesapladığımız yapısal parametreler.....	58
Çizelge 4.6. Örnek3 örneği için fit işlemleri sonunda hesapladığımız yapısal parametreler.....	58
Çizelge 4.7. Örnek4 örneği için fit işlemleri sonunda hesapladığımız yapısal parametreler.....	59

SİMGELER DİZİNİ

SAXS	(Small Angle X-ray Scattering) Küçük Açılı X-Işını Saçılması
SWAXS	(Small and Wide Angle X-ray Scattering) Küçük ve Geniş Açılı X-Işını Saçılması
SANS	(Small Angle Neutron Scattering) Küçük Açılı Nötron Saçılması
SEM	(Scanning Electron Microscope) Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	(Transmission Electron Microscope) Tünellemeli Elektron Mikroskobu
DLS	(Dynamic Light Scattering) Dinamik Işık Saçılması
I	Işınım şiddeti
2θ	Saçılma açısı
q	Saçılma vektörü
E	Elektrik alan
R_g	Jirasyon yarıçapı
λ	Dalga boyu
ρ	Elektron yoğunluğu
ϵ_0	Boş uzayın elektriksel geçirgenliği
e	Elektron yükü
Z	Atom sayısı
$a_x(t)$	x yönünde t anındaki ivme
c	Işık hızı
m	Elektron kütlesi
k	Dalga sayısı
\vec{R}_n	Örgü vektörü
\vec{r}_j	Atomların örgüde bulunan bir referans atomuna göre konumları
$\rho^2(\vec{r})$	Aralarında r kadar uzaklık bulunan her bir elektron çiftinin ters uzayda gösterdiği noktaların yoğunluğu
A(q)	Saçılma genliği
f_0	Atomik form faktörü
σ	Tesir kesiti
$\Delta\Omega$	Katı açılı elemanı
η	Elektron yoğunluğundaki dalgalanma
$\gamma(r)$	r komşuluğunda bulunan elektronlar
Q	Değişmez (invariant)
S	Yüzey alanı
V	Hacim
S_i	İç ara yüzey alanı

$P(q)$	Form faktörü
$S(q)$	Yapı faktörü
N	Tanecik sayısı
M	Segment sayısı
K	Bağ sayısı
T	Tabaklı yapı kalınlığı
l_c	Korelasyon uzunluğu
L	İnce çubuğun uzunluğu
a	İnce çubuğun kesit alanı
$p(r)$	Uzaklık dağılım fonksiyonu

1.GİRİŞ

Yeni sentezlenmiş ya da farklı yöntemlerle elde edilmiş bir bileşiğin atomik, moleküler ve nano boyutlu yapısı ile fiziksel ve kimyasal özellikleri doğrudan ilişkili olduğu için, bu tür örneklerin yapı analizi büyük önem taşımaktadır. Özellikle son yıllarda polimerler ve polimer tabanlı malzemelerin yapısı X-ışını saçılma teknikleri kullanılarak incelenmekte ve bu malzemelerin üstün özelliklerini araştırmak üzere çalışmalar yapılmaktadır. Böylece üstün özellikleri olan pek çok polimer ve polimer tabanlı malzeme teknolojik uygulamalara kazandırılmıştır. X ışınları, keşfedildikleri 1895 yılından beri, yapı analizinde etkin olarak kullanılmaktadır. Gelişen teknolojiye paralel olarak, detektörlerin ve X-ışını kaynaklarının da gelişmesi, küçük açı saçılma deneylerinin önemini ve ölçüm yapabilme olanaklarını da artırmıştır. Son yıllardaki X-ışını saçılma çalışmalarında genellikle konvansiyonel X-ışını tüpü ya da sinkrotron kaynaklarından yararlanılmaktadır. Konvansiyonel X-ışını tüplerinin en büyük avantajı, büyük laboratuarlara gerek olmaksızın küçük ortamlarda kullanılabilme özellikleridir. Bunun yanında konvansiyonel X-ışını kaynağından yayılan X-ışınının şiddetinin, sinkrotron ışınından (SR) çok daha küçük olması ise çalışmalar için bir dezavantajdır. Ayrıca çalışılan dalga boyu aralığının sınırlı olmasından dolayı da X-ışını tüpüne kıyasla, SR kaynakları genellikle tercih edilir.

Sinkrotron ışını, geniş dalga boyu aralığında sürekli spektruma sahip, şiddetli ve akısı yüksek ışınlardır. Bu ve benzeri özelliklerinden dolayı alışılmış X-ışını kaynaklarına göre daha fazla tercih edilirler. Bu nedenle SR merkezinde deney yapmak isteyen, farklı disiplinlerde çalışan çok sayıda bilim insanı bulunmaktadır. Yine de pahalı oluşu, resmi yazışmaların ve projelerin kabul aşamasının zaman alması ve incelenecek örneklerin taşınma gerekliliği v.b. zorluklar da SR kullanımı için söz konusudur. Yüksek şiddetinden dolayı zayıf saçıcı örneklerle bile çalışma imkanı en önemli avantajlarından biridir. Örneğe zarar verilse bile kısa süreli ölçüm, kaliteli veri toplanmasına neden olur.

X-ışını yöntemlerinden biri olan X-ışını kırınım (XRD) yöntemi ile kristal ve kristalin toz maddelerin yapı analizi yapılabilir. Kristal içerisinde atomlarının belirli bir dizilimi vardır ve X –ışınları bu atomların diziliminden oluşan kristalografik düzlemlerden kırınımına uğrayarak, o maddenin yapısını atomik ve moleküler düzeyde incelememizi sağlar. Numuneye gelen X-ışınları örneğin düzlemleri arasında Bragg kırınım koşuluna uyarak kırınımına uğrar. Bu yöntemde, toz haline getirilmiş kristal numunelerinin üzerine belirli bir doğrultudan tek dalga boylu X –ışınları düşürülür. Böylece değişik açılarda toz numunede bulunan kristalit yapılardan Bragg kanununu sağlayan yansımaların oluşması gözlenecektir. Bu Bragg Yansımaları'nın şiddetleri, açığa bağlı konumları ve sönümleri belirlenerek kristal örgü parametreleri, atomların cinsleri ve moleküler yapı parametreleri bulunabilecektir.

X-ışını yöntemlerinden biri olan X-ışını küçük açı saçılma (SAXS) yöntemi ile incelenen örnekten küçük açıda saçılan X-ışını şiddetleri, saçılma açısının bir fonksiyonu olan \vec{q} (saçılma vektörü) büyüklüğüne göre elde edilerek bu verilerden yapı ile ilgili bilgiye ulaşılır. Küçük açı saçılmalarında da, tıpkı X-ışınları kırınımında olduğu gibi, saçılma yapıdaki elektronlar tarafından gerçekleştirilir. SAXS'ı diğer yöntemlerden farklı kılan en önemli özellik, angstromdan mikrometreye kadar uzanan büyüklükte, homojen olmayan elektron yoğunluklarına duyarlı olmasıdır. SAXS yöntemi ile sıvı, katı, toz ve jel formundaki örneklerin yapıları hakkında bilgi almak mümkündür. Kısaca SAXS, aralığı 0,07 nm ile 0,3 nm dalga boyuna sahip iyi yönlendirilmiş X-ışınları ile, büyüklüğü 0,1 nm ile 100 nm arasında nano parçacıklar ve yoğunluk değişimleri (farklı oluşumlar) içeren maddelerin yapılarını incelemeye yarayan bir teknik olarak karşımıza çıkar. SAXS, polimer oluşumların iç yapısını, şeklini, büyüklüklerini ve dağılımlarını belirlemek için kolloid biliminde güçlü bir yöntem olmuştur. Böylece gelişi güzel yönelimlere sahip, çözelti içindeki lateksler, supramoleküller, bir araya toplanan miseller, proteinler ve sentetik polimerler de bu yöntem ile kolayca incelenebilmektedir. Özetle nano boyutlu oluşumların yapısal analizinden başka SAXS yöntemiyle, parçacıkların uzaysal ve yönelime bağlı düzenlenimleri de incelenebilir. Ayrıca, SAXS uygulamalarıyla, polimerik çözeltide kimyasal yapı, polimerizasyon derecesi ve zincir

konformasyonu da belirlenebilir. Kısaca bu yöntemin uygulanabilmesi için gerekli koşul, incelenecek örnekler içinde farklı elektron yoğunluklarına sahip nano boyutlu oluşumların bulunmasıdır. SAXS yönteminin bu özellikleri farklı örneklerle çalışma imkanı verdiği için, bu yöntem kullanılarak malzeme biliminin her alanında çalışma yapılabilir.

Polimerler, uygun fonksiyonel grup içeren ve monomer olarak bilinen, küçük ve basit moleküllerin birbirleri ile kimyasal olarak bağlanmasıyla oluşan, büyük moleküllü yapılardır. XX. Yüzyıldan beri hızla gelişen polimer kimyası günlük hayatımızda en fazla uygulama alanı bulan kimya dalıdır (Baysal, 1981; Hamley,1998). Polimer maddelerin tarihi, yerkürenin oluşumu, kullanımı ise, insan toplumunun tarihi kadar eskidir. Polimerler, yün, pamuk, deri ve ahşap gibi insanların yaşamlarında temel gereksinimlerini karşılayan doğal maddeler olmakla beraber, insan, hayvan ve bitki organizmalarının yaşamlarında da önemi büyük yapılardır (Basan, 2001). Öyle ki çağımızda insanlar barınma, beslenme, ulaşım, giyinme hatta eğlenme faaliyetlerinde bile polimerik ürünler ile karşı karşıyadır. Polistiren bir diş fırçası ile diş ve ağız sağlığımızı korurken, bozulan sağlığımızı yeniden kazanmak için yapılan tüm tedavilerde bir enjektör, saydam bir plastik boru, bir röntgen filmi ve hatta suni bir organ olarak çoğunlukla polimer malzemelerle karşılaşırız. Son zamanlarda dikkat çekici çalışmalarda canlı organizmaya uyumlu bazı polimerlerden mavi kan adıyla bilinen suni kan yapılabilen, ayrıca yapay hücre geliştirme çalışmaları da sürdürülmektedir.

Bu tez kapsamında SAXS yöntemiyle nano boyutta elektron yoğunluğu farklı olan polimer örnekler incelenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

BATAT, P.(2008)'nin yaptığı “Bazı Hidrojellerin ve Polimer Kaplı Nanomanyetik Parçacıkların Yapılarının SAXS Yöntemi ile İncelenmesi” başlıklı yüksek lisans tezi kapsamında, teknolojik ve endüstriyel açıdan önemli nano malzemeler olan hidrojeller ve polimer kaplı manyetik çekirdeklerin yapıları, SAXS yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Akrilamidin metilenbisokraylamide ile çapraz bağlanarak polimerleştirilmesi sonucu elde edilen ve bu yapının üst koluna akrilamid yerine akrilik asit bağlanarak elde edilmiş polimer formunda iki adet hidrojel ve bu hidrojellerin kitosan ile katkılanarak elde edilmiş diğer iki formu üzerine çalışmalar yapılmıştır. Kitosan katkılama ile yapıda oluşan değişikliklerin su tutma kapasitesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak kitosanın, jellerin gözenekliliğini artırdığı ve bununla orantılı olarak kitosan katkılı örneklerde su tutma kapasitesinin de arttığı belirlenmiştir. Tez kapsamında çalışılan diğer bir nano sistem ise manyetik koloidal nano parçacıklardır. Nano boyutta magnetit (Fe_3O_4) parçacıklar çekirdek olarak kullanılarak bunların etrafı Poli(St-co-PEGEEM-co-DMAPM) [poli(stiren/ polietilenglikol etiletermetakrilat/ dimetilamino propilmetakrilamid)] terpolimeri ve Poli(St-co-PEGMA-co-DMAPM)[poli(stiren/polietilenglikolmetakrilat/dimetilamino propilmetakrilat)] terpolimeri ile kaplanmıştır. Polimer kaplı bu iki tür örneğin içerdiği parçacıkların boyutları, şekilleri ve birbirlerine göre göreceli dağılımları v.b. gibi yapısal bilgiler elde edilmiştir. Parçacıkların elipsoid çekirdek-kabuk modelinde yapılandıkları belirlenmiştir.

ÖZCAN, Y.(2008)'nin yaptığı “Çevresel Etkilere Duyarlı Blok Kopolimerlerin Yapılarının SAXS Yöntemi ile İncelenmesi” başlıklı doktora tezi kapsamında, deterjanlardan ilaç taşıyıcı sistemlere kadar pek çok alanda uygulamaları olan, örnekler üzerinde çevresel etkilere duyarlı diblok kopolimer üzerine çalışılmıştır. Bu kopolimerler genelde sulu çözeltilerinde misel yapılar oluşturmaktadırlar. Bu nano oluşumlar polimer konsantrasyonu, sıcaklık ve çözelti pH değerlerinden etkilenmektedirler. Bu nedenle bu tür örneklerin nano boyutta karakterizasyonlarının yapılmasının yanında, bu üç önemli

parametrenin de oluşumlar üzerine etkisi miselleşmenin kontrol altına alınması açısından oldukça önemlidir. Tez çalışmasında, bahsi geçen diblok kopolimerlerin sulu çözeltilerde oluşturdukları nano yapılar ile farklı fiziksel koşullar altında ortaya çıkan yapısal değişimler, SAXS (Küçük Açık X-Işını Saçılması) ve DLS (Dinamik Işık Saçılması) yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Sonuç olarak, SAXS (Küçük Açık X-Işını Saçılması) ve DLS (Dinamik Işık Saçılması) çalışmalarına göre birim hacimde oluşan misel sayıları, misel boyutları, kabuk kalınlıkları, çekirdek yarıçapları v.b. gibi yapısal bilgiler de elde edilmiştir. Böylece örneklerin nano boyutta karakterizasyonları sistematik bir biçimde çalışılmıştır.

3.MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Polimerle İlgili Temel Bilgi

Polimerler hayatımız için yaşamsal önemi olan büyük moleküllerdir. Vücudumuzda bulunan polimerler, protein ya da enzimler gibi biyolojik kimyasallar olarak bilinirken, bitkilerde bulunan polimerler ise selüloz ya da nişasta gibi moleküller olarak örneklendirilebilir. Ancak hepimizin gündelik hayatta en çok haberdar olup kullandığımız polimerler plastikler ve kauçuklardır. Polimerik malzemeler seramiklerden, metalik yapılardan ve küçük organik moleküllerden birçok açıdan farklıdır. Bu farklılıklar aşağıda kısaca açıklamaya çalışılmıştır. Ancak bu açıklamalara girmeden önce polimer biliminden bahsederken sıkça kullanılacak bazı terimlerin tanımlanmasında yarar vardır. Monomer küçük moleküler kütleli kimyasal maddelere verilen isimdir.

Monomerler birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak kendilerinden daha büyük moleküller oluştururlar. Orta büyüklükte oluşan moleküllere oligomer adı verilirken, yüzlerce monomerin birleşmesinden oluşan çok daha büyük makro-moleküllere ise polimer adı verilir. Çok sayıda monomerin oluşturduğu uzun polimer yapı, bir zincire benzediği için, polimer zinciri olarak da adlandırılır. Bu nedenle, polimer molekülü yerine polimer zinciri terimi de sıklıkla kullanılabilir. Polimer zincirinin şekillenimi, bir polimer molekülünün ana zincirindeki atomların, bu atomlar arasında bulunan bağlar etrafında dönme serbestliği ile alabileceği farklı geometrik düzenleri tanımlamak için kullanılır. Polimerin içinde bulunduğu ortamın sıcaklık, basınç ve çözelti gibi farklı koşullarına göre aldığı şekillenim farklılıkları gösterebilir. İki ana şekillenimden bahsedilebilir: tam uzamış polimer zinciri konformasyonu (çubuk gibi) ve tam büzülmüş polimer zinciri konformasyonu (yumak gibi). Bu ana şekillenimler, iki aşırı uçta bulunan geometrik düzene karşılık gelmekte ve yüksek moleküler enerji durumunu oluşturmaktadır.

Polimer zincirinin sadece düz bir ana zincirden oluşmadığı durumlar da vardır. Ana zincirdeki atomlara bağlanan ve zincirden ayrı olarak başka küçük yan molekül

oluşturan kısımlara da yan gruplar adı verilir. Birçok polimer farklı yan gruplara sahip monomerlerden sentezlenir. Polimer zincirinin üzerindeki yan gruplar, gruptaki molekülün büyüklüğüne, esnekliğine ve fiziksel kuvvet etkileşimlerine göre, polimerin (mekanik, optik, elektrik v.b.) fiziksel özelliklerini doğrudan etkilerler.

Küçük molekülü basit yapılara kıyasla, polimer örneklerle deneysel çalışmalar yapmak bazı zorlukları da beraberinde getirir. Bu zorlukları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- Polimerler büyük moleküle sahip oldukları için katı formda ve genellikle sertlikleri yüksek olan malzemelerdir.
- Zor çözünürler ve çözünme şekilleri farklılıklar gösterir.
- Büyük molekülü bileşiklerin çözeltilerinde ışığın dağılması ile oluşan ışıldamalar gözlenir.
- Kristalleşmeler çok zor olup geniş bir sıcaklık aralığında oluşabilir.
- Yüksek esneklik özellikleri vardır.

Polimerler tek bir monomerden veya birkaç çeşit monomerden meydana gelişlerine göre homopolimerler, kopolimerler ve terpolimerler olarak üçe ayrılırlar. Homopolimerler, tek bir cins monomerin polimerleşmesiyle elde edilen polimerlerdir. Kopolimerler, iki veya daha fazla cinsten olan monomerlerin beraberce polimerleşmesinden oluşan polimerlerdir. Kopolimerlerin özelliğini, yapısını oluşturan monomerlerin oranı belirler. Ayrıca kopolimer üzerindeki monomerin diziliş şekli önemlidir.

Kopolimerler, gelişigüzel, ardışık, blok ve aş polimerleri olarak dört gruba ayrılır. Gelişigüzel kopolimerlerde, zincirde bulunan monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmasında (A — A — A — B — A — B — B — A — B — Şeklinde) belirli bir düzen yoktur. Kopolimerin özelliği monomerlerden farklıdır.

Ardışık kopolimerler özellikleri kendisini oluşturan monomerlerin özelliklerinden farklı olup, kopolimer zinciri üzerinde bulunan monomerler düzenli bir şekilde (A —B — A — B — A —B — A — B — A —) sıralanmaktadır.

Kimyasal yapısı farklı iki monomer zincirinin uçlarından birbirine bağlanmasıyla oluşan yapı, blok kopolimer olarak adlandırılır. A ve B monomerlerinin oluşturduğu iki bloklu kopolimerde, zincirin bir bölümünü A kopolimeri, bir bölümünü B kopolimeri oluşturur. Bu yapı, (— A — A — A — A — B — B — B — B) formunda iki bloklu bir kopolimerdir. Kopolimer zincirini önce A, sonra B, daha sonra tekrar A monomer zinciri oluşturuyorsa bu tip kopolimerler üç bloklu kopolimerdir (örneğin: — A — A — A — A — B — B — B — B — A — A — A — A Şeklinde dizilimi olan yapı). Benzer işlemlerle blok sayısı artırılabilir. Blok kopolimerlerin çoğunun fiziksel özellikleri, diğer kopolimer türlerinin tersine kendisini oluşturan monomerlerin özelliklerine bağlı gelişir.

Kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden birbirlerine bağlanmaları sonucu oluşan kopolimerler aşırı kopolimerler olarak tanımlanır. Bağlanma noktalarına aşılama noktaları denir. Kopolimerin özellikleri kendisini oluşturan monomerlerin özelliklerine bağlıdır.

3.2. Küçük Açılı X-ışını Saçılması Yöntemi

3.2.1. X-ışınlarına genel bakış

Günümüzün görüntüleme yöntemlerinin temelini oluşturan, tıp ve mühendislik biliminde yeni bir çağ açan X-ışınları 1895 yılında Alman Fizik Profesörü “Wilhelm Conrad Röntgen” tarafından keşfedilmiştir.

Hugo ile Wind 1899’da bir X-ışını demetini dar bir yarıktan geçirmişler, böylece bir kırınım deseni elde etmeyi başarmışlardır. Fakat gözlenen desen oldukça küçük olduğu için kabul görmemiştir. X-ışınlarının dalga yapısında olduğu 1912’de Laue’nin kristallerdeki kırınım deneyleri ile ortaya konulmuştur.

Röntgen'in X-ışınlarını keşfi bilim çevresinde çok büyük yankılar uyandırırken yeni gelişmelere de önderlik etmiştir. 1901 yılından günümüze kadar, bilim dünyasında X-ışınları konusu altında başlatılan çalışmalarla ilgili 26 Nobel ödülü verilmiştir.

3.2.2. X-ışınları ve özellikleri

X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen, dalga boyları 0,1-100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgalardır. Dalga boyları küçük, girginlik dereceleri fazla olan X-ışınına, “sert X-ışını”, dalga boyları büyük, girginlik dereceleri az olan X-ışınına, “yumuşak X-ışını” denir. Kristalografide 0,5-2,5 Å (yumuşak), radyolojide 0,5-1 Å (sert) dalga boylarındaki X-ışınları kullanılır. X-ışınlarının frekansı görünür ışığın frekansından ortalama 1000 defa daha büyüktür. X-ışını fotonu, elektromanyetik spektrumda görünür bölgedeki ışığın fotonundan çok daha yüksek enerjiye sahiptir. Kısaca, X-ışınlarının en önemli iki özelliği, kısa dalga boylu ve yüksek enerjili olmalarıdır.

X-ışınları hem dalga hem de tanecik özelliği gösterirler. Fotoelektrik soğurulma, Compton saçılması, gaz iyonizasyonu ve sintilasyon olayları, tanecik özelliklerinin; hızının belirlenmesi, kutuplanabilirliği ve Rayleigh saçılması da dalga özelliklerinin delili olan olaylardır. Tanecik karakteri (foton) söz konusu olduğunda, X-ışınlarının Şiddeti birim zamanda birim yüzeye düşen foton sayısı olarak tanımlanır. Dalga özelliğini ortaya çıkaran deneyler gerçekleştirildiğinde şiddet, elektromanyetik ışınının fiziksel olay gerçekleştirilebildiği için yapı incelemelerinde bu ışınların kullanımı öncesinde genel özelliklerinin ve madde ile etkileşimlerinin bilinmesi önem taşımaktadır.

X-ışınlarının genel özellikleri ve madde ile etkileşimi hakkında genel bilgi aşağıda Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge3.1 X-ışınlarının genel özellikleri ve madde ile etkileşimi

Genel Özellikler	Etkileşme sonucunda maddeden çıkan tanecik
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sürekli spektrum verir. ▪ Çizgi spektrum verir. ▪ Işık hızı ile yayılır. ▪ Doğrular halinde yayılır. ▪ Elektrik ve magnetik alandan etkilenmezler. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ İyon ▪ Fotoelektron ▪ Auger elektronu ▪ Geri tepme elektronu ▪ Elektron-pozitron çifti
Yapabileceği fiziksel olaylar	X-ışını soğurmasının kalıcı sonuçları
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Doğrudan geçme ▪ Kırılma ▪ Yansıma ▪ Polarizasyon ▪ Kohherent saçılma ▪ İnkohherent saçılma ▪ Fotoelektrik olay 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Radyasyon tahribatı ▪ Sıcaklık artması ▪ Fotoelektrik iyonizasyon ▪ Genetik değişme ▪ Hücrenin ölümü

3.2.3. X-ışınlarının oluşumu

Katottan anoda giden elektron hedef metale çarparken oluşan X-ışınları, karakteristik X-ışınları ve sürekli X-ışınları olmak üzere iki şekilde meydana gelir.

3.2.3.1. Karakteristik X-ışınları

Atomun (K,L,M gibi) iç yörüngelerinde oluşturan elektron boşluklarının, üst yörüngelerden gelen elektronlar tarafından doldurulması ile yörüngeler arasındaki enerji farklılıkları, ışın yayınlanmasına neden olur. Bu yayınlanan yüksek enerjili ışın, X-ışınları olarak tanımlanır. X-ışını oluşumuna neden olan iç yörünge elektron boşlukları çeşitli olaylarla ortaya çıkabilir. Örneğin, Çekirdek içerisinde bulunan protonlardan bir tanesi hareketi esnasında atomun ilk yörüngelerindeki bir elektronu yakalayarak nötrleşebilir. Yakalanan bu elektronun bıraktığı boşluğa yine üst yörüngelerden bir elektron atlayarak da X-ışını oluşabilir. Bu ışınlar yayınlanan malzemenin atomları ile doğrudan ilgili oldukları için o malzemenin karakteristik X-ışınları olarak tanımlanır.

Atomik yörüngeler arası enerjiler söz konusu olduğu için, yayınlanan karakteristik X-ışınları belirli, kesikli enerjilere sahip olurlar.

3.2.3.2. Sürekli X-ışınları

Elektron demeti, hedef atomun çekirdeğine yaklaştığında, çekirdeğin pozitif yükünden kaynaklanan elektrik alandan etkilenir ve ivmeli hareket yapmaya zorlanarak dışarıya fotonlar yayar. Sürekli bir enerji spektrumuna sahip bu fotonlara *sürekli X-ışınları*, bu olaya da *frenleme* radyasyonu adı verilir. Beyaz ışın sürekli ışınlara örnektir.

3.2.4. X-ışınlarının madde ile etkileşimi

X-ışınlarının gözlemlenmesi onların enerji spektrumlarının ve madde ile etkileşmelerinin incelenmesi ile mümkündür. Bu ışınların madde ile etkileşmelerini, etkileşme alanlarına göre aşağıdaki gibi gruplandırmak mümkündür.

- Atomun elektronu ile etkileşme
- Çekirdekle etkileşme
- Çekirdek ve elektronların etrafındaki elektrik alanla etkileşme
- Çekirdek çevresindeki mezon alanı ile etkileşme

X-ışınlarının madde ile etkileşmeleri, koherent saçılma ve kırınım deneylerinde doğrudan elektronlarla olur. X-ışınlarının elektrik alan bileşeni elektronların ivmeli hareketine, dolayısı ile bu elektronun eş zamanlı ikincil bir X-ışını kaynağı gibi davranmasına neden olur. Bu durumda, bahsi geçen elektron X-ışınının koherent saçılmasına neden oldu denilebilir.

3.2.5. X-ışınlarının saçılması

Bir yapının analizi en derinlemesine X-ışını, nötron ve elektron kırınımı yöntemleriyle gerçekleştirilebilir. Bu yöntemlerde temel olarak aynı kırınım prensipleri geçerlidir. Kırınım, parçacıklardan belirli doğrultularda saçılan dalgaların girişimiyle gerçekleşir. İncelenecek örnek üzerine düşürülen X-ışını maddedeki elektronlarla etkileşecektir. Elektronlardan saçılan dalgaların genlikleri toplanarak saçılan ışının

şiddetine ulaşılır. Tüm maddeyi ele aldığımızda, göz önünde bulundurmamız gereken elektron sayısı çok fazla olacaktır. Bu yüzden bir takım yaklaşımlar yapılır. Adım adım bu yaklaşımları ve saçılma olayını inceleyebilmek için öncelikle tek elektrondan saçılma ile işe başlanacaktır.

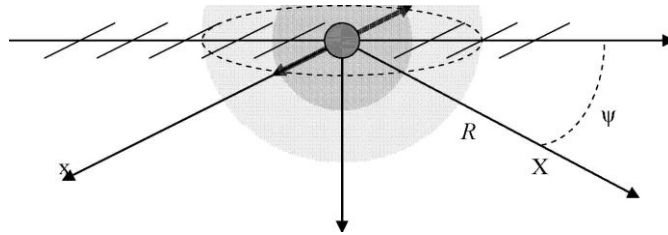
3.2.5.1 Elektronlardan saçılma

Bir X-ışını demeti elektronlarla etkileştiği zaman, elektronlar X-ışınının elektrik alanı etkisiyle salınım hareketi yaparlar ve dolayısı ile ikincil bir dalganın üretimine yol açarlar. Böylece oluşan ikincil dalga gelen dalga ile aynı frekanslı ise saçılma koherent saçılma olarak adlandırılır.

3.2.5.1.1 Tek elektrondan saçılma

Bir X-ışını demeti bir elektronla etkileştiği zaman, elektron X-ışınının elektrik alanı etkisiyle titreşmeye başlar ve bir dipol kaynak gibi dalga yayar. Eğer gelen X-ışını polarize değilse o zaman elektronun titreşimi dairesel olacaktır. Olayı daha basitleştirmek için gelen ışının polarize olmadığı varsayalım.

Böylece elektron Şekil 3.1'deki gibi düzlemsel olarak titreşecektir. Gözlemci, elektronun titreştiği düzlemde, elektrondan R kadar uzaktaki bir X noktasında olsun (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Gelen X-ışınımı dalgasının tek elektronla etkileşimi

Klasik yaklaşıma göre elektronun yaydığı X-ışınının şiddeti elektrik alanının karesiyle doğru orantılı olacaktır. Elektrik alanın büyüklüğü $1/R$ ile orantılı olarak azalacak, e

elektrik yüküyle ve gözlemcinin gördüğü $a_x(t')$ ivmesiyle doğru orantılı olacaktır. SI birim sistemine göre gerekli düzenlemeler yapılırsa yayımlanan ışının elektrik alanı eşitlik (3.1)'deki gibi olacaktır:

$$E_{sac}(R, t) = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0 c^2 R} a_x(t') \quad (3.1)$$

Işık sabit c hızıyla yol aldığı için olayın gerçekleştiği an ile gözlem yapılan zaman arasında $t' = t - (R/c)$ kadar süre geçecektir. Gözlemci $\psi = \frac{\pi}{2}$ de ivmelenmeyi göremez, $\psi = 0$ 'da ise ivmelenmeyi en büyük genlikle görür. Yani ivme $\cos\psi$ ile değişir. İvme ifadesi daha açık yazılarak eşitlik (3.1)'deki yerine yerleştirilirse;

$$a_x(t') = \frac{-e}{m} E_{x0} e^{-i\omega t} \cos\psi = \frac{-e}{m} E_{gelen} e^{-i\omega\left(\frac{R}{c}\right)} \cos\psi \quad (3.2)$$

$$E_{gelen} = E_{x0} e^{-i\omega t} \quad (3.3)$$

$$E_{sac}(R, t) = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0 c^2 R} \frac{-e}{m} E_{gelen} e^{-i\omega\left(\frac{R}{c}\right)} \cos\psi \quad (3.4)$$

ifadesi elde edilir.

Buradan saçılan ve gelen ışınların genlikleri oranı $k = \omega/c$ olmak üzere;

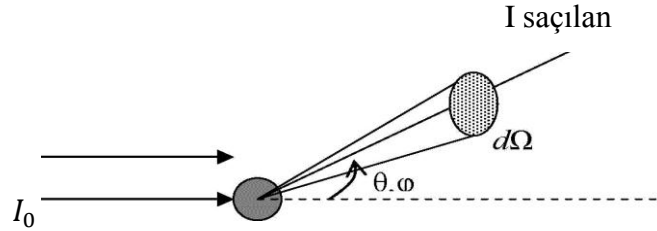
$$\frac{E_{sac}(R, t)}{E_{gelen}} = \left(\frac{-e}{4\pi\epsilon_0 c^2}\right) \frac{e^{ikR}}{R} \cos\psi \quad (3.5)$$

şeklinde bulunur. Burada parantez içindeki ifade bir elektronun saçıcılığının ifadesi olan Thomson saçılma uzunluğudur.

$$r_0 = \left(\frac{-e}{4\pi\epsilon_0 c^2}\right) = 2,82 \times 10^{-5} \text{ \AA} \quad (3.6)$$

değerindedir.

X-Işını dedektörleri üzerlerine düşen fotonları algılamaya ve bağlı oldukları sayaç sistemi ile de onları saymaya çalışırlar. Dedektörler yalnızca küçük bir $d\Omega$ katı açısındaki fotonları sayarlar. Dolayısıyla fotonların örnekle etkileşiminin bağıl olasılığı tesir kesiti (σ) olmak üzere, bunun yalnızca küçük bir $d\sigma$ kesri elde edilir. Kaydedilen ışın şiddeti dedektör tarafından saniyede sayılan foton sayısıdır. Gelen I_0 ışınımının gördüğü tesir kesiti A_0 ve saçılan ışının tesir kesiti $\Delta\Omega$ katı açı olmak üzere $R^2\Delta\Omega$ ifadesi ile verilir.



Şekil 3.2. Gelen ışın, hedef ve θ ve φ 'deki $d\Omega$ katı açısı içinde saçılan demeti gösteren etkileşim geometrisi.

$$\sigma = \frac{I_{sac}}{I_0} = \frac{|E_{sac}|^2 R^2 \Delta\Omega}{|E_{gelen}|^2 A_0} \quad (3.7)$$

yazılabilir.

$I_{saç}$ teriminin tesir kesit alanlara ve gelen ışına göre normalize edilmesiyle yeni bir kavram ortaya çıkar. Bu kavram diferansiyel kesit alanı olarak bilinir.

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \frac{I_{sac}}{(I_0 / A_0)\Delta\Omega} = \frac{|E_{sac}|^2 R^2}{|E_{gelen}|^2} = r^2 \cos^2 \psi \quad (3.8)$$

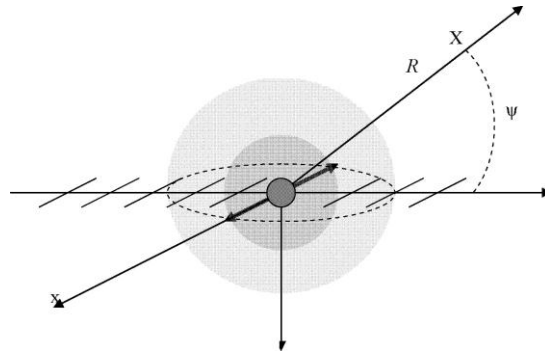
Toplam kesit bu ifadenin tüm olası açılar üzerinden integre edilmesiyle bulunur. Burada integral sabiti $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ olmak üzere

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{d\sigma}{d\Omega}$$

integralin sonucu olarak toplam kesit

$$\sigma_T = \left(\frac{8\pi}{3}\right)r_0^2 = 0,665 \times 10^{-24} \text{ cm}^2 = 0,665 \text{ barn} \quad (3.9)$$

olarak hesaplanır. Klasik yaklaşımda serbest elektrondan saçılma olayı için tesir kesiti (hem diferansiyel hem toplam) her zaman sabittir, enerjiden bağımsızdır.



Şekil 3.3. Gelen X-Işınının tek elektronla etkileşmesi sırasında ψ açısının değişmesi

Açının Şekil 3.3' teki gibi değiştiği düşünülürse genliğin karesi

$$|E_{sac}|^2 = \left(\frac{r_0^2}{R^2}\right)(E_{y_0}^2 + E_{x_0}^2 \cos^2 \psi) \quad (3.10)$$

yazılır. Kutuplanmamış bir kaynak için E_0 , x-y düzleminde her noktada eşit olasılıkla titreşebilir.

Ortalama değer,

$$\langle E_0^2 \rangle = \langle E_{x_0}^2 \rangle + \langle E_{y_0}^2 \rangle \quad (3.11)$$

şeklinde ifade edilip, x ve y yönlerinde eşit olasılıkla bulunduğu düşünülürse;

$$\frac{1}{2} \langle E_0^2 \rangle = \langle E_{x_0}^2 \rangle = \langle E_{y_0}^2 \rangle \quad (3.12)$$

buna göre eşitlik (3.10) yeniden düzenlenerek eşitlik (3.13) elde edilebilir.

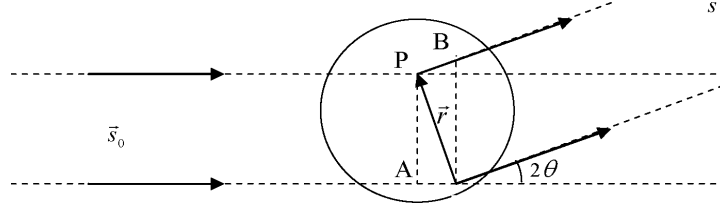
$$|E_{sac}|^2 = \left(\frac{r_0^2}{R^2}\right) \langle E_0^2 \rangle \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \psi) \quad (3.13)$$

Burada $(1 + \cos^2 \psi)$ ifadesi kutuplanma faktörüdür.

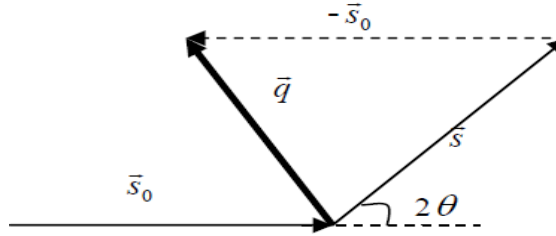
3.2.5.1.2 İki elektrondan saçılma

Saçılma deneyleri maddenin yapısını tayin etme amacı ile gerçekleştirilir. Tek elektrondan saçılma yapı hakkında bilgi vermez çünkü bir tek elektron ile bir yapı tanımı (içyapısı haricinde) anlamsız olur. Yapı belirlemede incelenebilecek en basit birim iki

elektronlu bir sistemdir. Şekil 3.4'teki gibi biri orijinde, diğeri orijinden r kadar uzakta olan iki elektronlu bir sistemden saçılma durumunu inceleyelim.



Şekil 3.4. İki elektronlu bir sistemden saçılma



Şekil 3.5. Saçılma vektörü ve dalga vektörleri arasındaki ilişki

\vec{s}_0 gelen ışının dalga vektörü ve \vec{s} saçılan ışının dalga vektörü olmak üzere ikisi arasındaki fark \vec{q} saçılma vektörü ile verilir. Esnek saçılma dikkate alındığında saçılma vektörü,

$$\vec{q} = \vec{s} - \vec{s}_0 \quad (3.14)$$

şeklinde, vektörün büyüklüğü ise $|\vec{q}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ olmak üzere,

$$|\vec{q}| = 2|s|\sin\theta = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta \quad (3.15)$$

eşitliği ile gösterilir.

Saçılma genliği ($A(q)$) bu iki elektrondan saçılan dalgaların süperpozisyonu (üst üste binme) gereğince toplanarak bulunur.

$$A(q) = -r_0(1 + e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}) \quad (3.16)$$

Bu denklemde parantez içindeki 1 sayısı orijindeki elektrondan gelen katkıyı, diğer terim ise r kadar uzaklıktaki elektrondan gelen katkıyı göstermektedir.

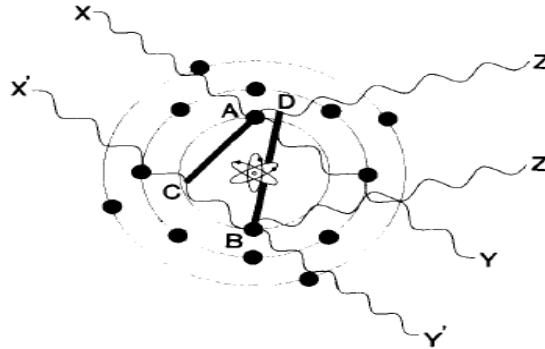
Saçılma şiddeti genliğin karmaşık eşleniğiyle çarpımıdır.

$$I(q) = A(q)A(q)^* = r_0^2(1 + e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}})(1 + e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}) = 2r_0^2(1 + \cos(\vec{q}\cdot\vec{r})) \quad (3.17)$$

Buradan q 'nin fonksiyonu olarak şiddet ifadesi ($I(q)$) grafiğe geçirilecek olursa ve r uzayına dönüşüm yapılırsa iki elektronlu yapı hakkında istenilen bilgiye ulaşılmış olur.

3.2.5.2 Bir atomdan saçılma

Şekil 3.6'da X- ışınları (X) ve atomun etrafında A ve B noktalarındaki elektronlardan koherent saçılan X-ışınları (X') görülebilir.



Şekil 3.6. X-ışınının bir atomdan saçılması

Açı sıfır derece ($\theta = 0^\circ$) olduğunda saçılan Y ve Y' dalgaları arasındaki faz farkı küçüktür, fakat açının sıfır derece olmadığı durumda Z' dalgasının Z den daha çok yol aldığı görülür. Aynı atomun farklı kısımlarından saçılan X-ışınları arasında yol farkı olmasından dolayı saçılan açığa bağlı olarak yıkıcı girişim meydana gelir. Bundan dolayı saçılan ışının şiddeti açığa bağlı olarak azalır. Açının artması ile saçılan X-ışınlarının şiddetinin azalması atomik saçılma faktörü olarak tanımlanır.

$$f_0 = \int_0^\infty \rho(r) \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (3.18)$$

Burada f_0 atomik saçılma faktörüdür.

$q \rightarrow 0$ limitinde gelen dalga ile saçılan dalga arasındaki faz farkı küçük olur. Tüm saçıcılardan gelen katkılar toplanacağı için f_0 atomdaki elektronların sayısına eşit (Z) olur. Bu durumda dalgalar birbirini güçlendirerek sıfır saçılma açısında saçılma şiddeti en büyük değere ulaşır. $q \rightarrow \infty$ limitinde faz farkı büyür ve saçıcılardan gelen katkılar arasında yıkıcı girişim gözlenir, $f_0 (q \rightarrow \infty) = 0$ olur.

Saçılma şiddeti $I(q) = f_0^* \cdot f_0$ şeklinde atomik saçılma faktörünün karmaşık eşleniğiyle çarpılmasıyla bulunur.

3.2.5.3 Kristal yapıdan saçılma

Atom, molekül veya atom ve molekül gruplarının uzayda üç boyutta periyodik olarak düzenlenerek birikmiş hallerine kristal denir. X-ışını demeti kristal üzerine düşünce atomlar tarafından saçılmaya uğratılır. Kırınım olayı da temelde, X-ışınlarının elektronlardan saçılması ile gerçekleşir. Saçılan ışınların yapıcı veya yıkıcı girişimiyle kırınım desenleri gözlenir. Yapıcı girişim, yansıma koşulu $n\lambda = 2d \sin \theta$ sağlandığında gerçekleşir. Bu koşul, gelen ışın ile yansımaya uğrayan ışın arasındaki yol farkı ($2d \sin \theta$) dalga boyunun tam katları ($n\lambda$) ile ifade edildiğinde yapıcı girişime karşılık

gelir. Burada n tam sayı, d düzlemler arası uzaklık, θ ise Bragg saçılma açısının yarısıdır.

Saçılma olayı temelde elektronlardan olduğuna göre saçılan dalgaların genlikleri aynı olacaktır. O zaman şiddetteki farklılığa sadece faz farklılığı sebep olacaktır. Çıkarımda faz için $\varphi = \vec{q} \cdot \vec{r}$ ifadesi bulundu. Bunun anlamı faz sadece q ve r niceliklerine bağlıdır demektir. Öyleyse q vektörüne dik bir düzlem üzerindeki tüm noktaların fazları eşittir. Kırınım, bu durum göz önüne alınarak, bir düzlemler setinden yansıma olarak tanımlanmıştır. Kristal yapıdan saçılma genliğini yazabilmemiz için öncelikle kristal yapıyı bilmemiz gerekir. \vec{R}_n örgü vektörü ve \vec{r}_j atomların örgüde bulunan bir referans atomuna göre konumlarını tanımlamak üzere saçılma genliği şöyle yazılabilir.

$$F^c(q) = \sum r_j f_j(q) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \sum R_n e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} \quad (3.19)$$

Burada ilk terim atomik saçılma faktörü, ikinci terim ise tüm örgü üzerinden alınan toplamdır. Şiddet, yapı faktörü olarak tanımlanan eşitlik (3.19)'un karmaşık eşleniğiyle çarpımı sonucu elde edilir.

3.2.6. Küçük Açılı X-Işını Saçılması (SAXS)

Yapı analizinde kullanılan X-ışını yöntemlerinden biri olan, X-ışını küçük açı saçılma (SAXS) yöntemi ile incelenen örnekten küçük açıda saçılan X-ışını şiddetleri, saçılma açısının bir fonksiyonu olan \vec{q} (saçılma vektörü) büyüklüğüne göre elde edilerek bu verilerden yapı ile ilgili bilgiye ulaşılır. Küçük açı saçılmalarında da, tıpkı X-ışınları kırınımında olduğu gibi, saçılma yapıdaki elektronlar tarafından gerçekleştirilir. Bu nedenle yöntem elektron yoğunluğu farkının algılanması temeline dayanır.

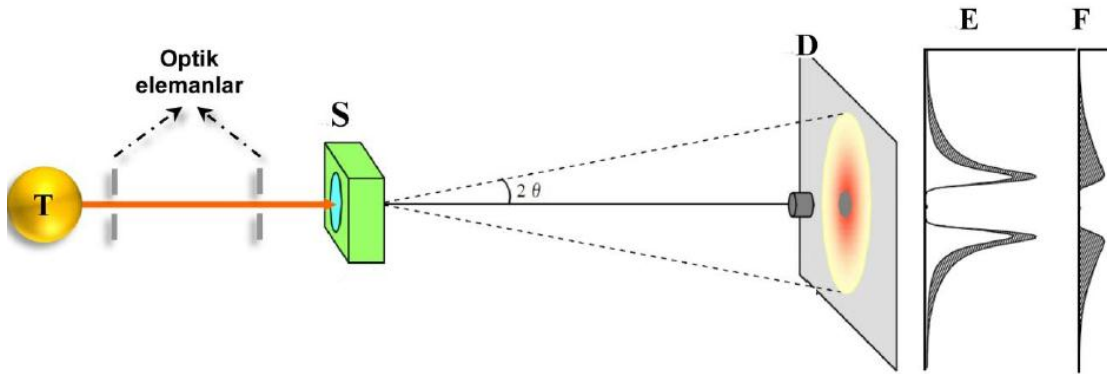
SAXS'ı diğer yöntemlerden farklı kılan en önemli özellik, angstromdan mikrometreye kadar uzanan büyüklükte, homojen olmayan elektron yoğunluklarına

duyarlı olmasıdır. SAXS yöntemi ile sıvı, katı, toz ve jel formundaki örneklerin yapıları hakkında bilgi almak mümkündür. Kısaca SAXS, aralığı 0,07 nm ile 0,3 nm dalga boyuna sahip iyi yönlendirilmiş X-ışınları ile, büyüklüğü 0,1 nm ile 100 nm arasında nano parçacıklar ve yoğunluk değişimleri (farklı oluşumlar) içeren maddelerin yapılarını incelemeye yarayan bir teknik olarak karşımıza çıkar.

SAXS, polimer oluşumların iç yapısını, şeklini, büyüklüklerini ve dağılımlarını belirlemek için kolloid biliminde güçlü bir yöntem olmuştur. Böylece gelişi güzel yönelimlere sahip, çözelti içindeki lateksler, supramoleküller, bir araya toplanan miseller, proteinler ve sentetik polimerler de bu yöntem ile kolayca incelenebilmektedir. Özetle nano boyutlu oluşumların yapısal analizinden başka SAXS yöntemiyle, parçacıkların uzaysal ve yönelime bağlı düzenimleri de incelenebilir.

Ayrıca, SAXS uygulamalarıyla, polimerik çözeltide kimyasal yapı, polimerizasyon derecesi ve zincir konformasyonu da belirlenebilir. Kısaca bu yöntemin uygulanabilmesi için gerekli koşul, incelenecek örnekler içinde farklı elektron yoğunluklarına sahip nano boyutlu oluşumların bulunmasıdır. SAXS yönteminin bu özellikleri farklı örneklerle çalışma imkanı verdiği için, bu yöntem kullanılarak malzeme biliminin her alanında çalışma yapılabilir.

Küçük açı saçılması deney sisteminin temel elemanları Şekil 3.7’de görülmektedir.

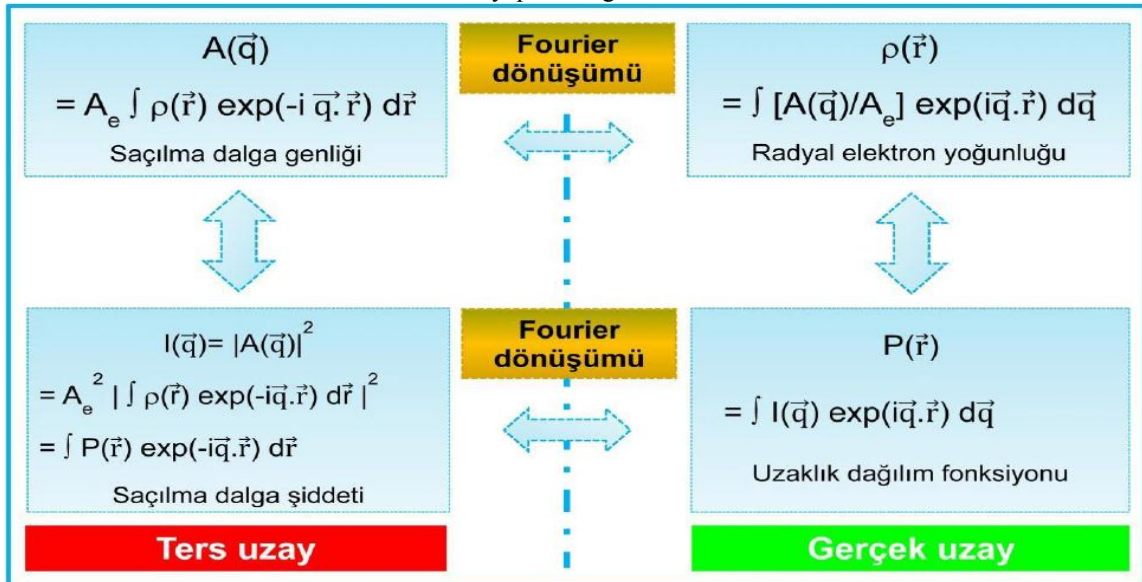


Şekil 3.7. T: X-ışını kaynağı, S: Örnek, θ : Saçılma açısı, D: Alan dedektörü, E: Çizgi dedektörü, F: Altfon (bkg) saçılma (ORUJALIPOOR, I.(2012))

T kaynağından çıkan X-ışınları yarıklar tarafından şekillendirilerek istenen boyut ve dağılımda örnek üzerine düşürülür. Bu demetin büyük bir kısmı doğrudan örnekten geçmekte ve küçük bir kısmı gelme doğrultusundan farklı yönlere saçılmaktadır. Bu durum, gelen ışının θ açısıyla örnekten yansımaya benzer ve D , saçılma şiddetini saçılma açısına bağlı olarak kaydetmek için kullanılan bir algıçtır. İncelenen S örneğinin yapısı hakkında bilgi, saçılma açılarının bir fonksiyonu olan saçılma şiddetinin analizinden elde edilir.

Saçılma deneylerinde öncelikle, $I(q) - q$ saçılma grafikleri çizilir. Ardından yapı analizi, bu saçılma desenleri kullanılarak gerçekleştirilir. Açıya bağlı saçılma genliği, elektron yoğunluğu dağılımı $\rho(\vec{r})$ 'nin Fourier dönüşümü ile ifade edilir. $\rho(\vec{r})$, \vec{r} konumunda bulunan birim hacim başına düşen elektron sayısıdır. dV hacim elemanı \vec{r} konumunda $\rho(\vec{r}) \cdot dV$ kadar elektron içerir. A_e , bir elektrondan saçılan dalganın genliğini ifade etmektedir.

Çizelge 3.2. Saçılan X-ışını şiddet ve genliğinin Fourier dönüşümleri ile elde edilen gerçek uzaya ait yapısal bilgiler

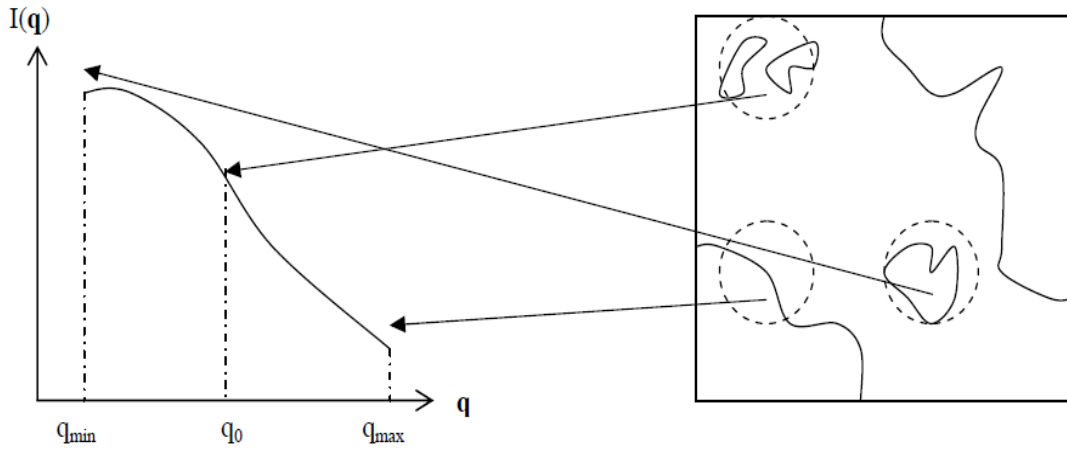


Saçılma verisi ters uzaya ait bilgi içerdiğinden, Fourier analizi ile gerçek uzaya geçişin yapılabilmesi ve nano oluşumların boyut ve şekilleri (Radyal elektron

yoğunluğu) ile birbirlerine olan uzaklıklarının (uzaklık dağılım fonksiyonunun) belirlenmesi gerekir. Böylece, gerçek uzayda incelenen örneğin yapısına ait oluşum şekilleri, büyüklükleri, sayıları, uzaklık dağılımları, ara yüzey alanları ve kalınlıkları, elektron yoğunluk değerleri gibi önemli yapısal bilgilere ulaşılır.

Bir SAXS eğrisinin genel görünümünden elde edilecek yapısal bilgiler, üç bölge (Küçük q , Orta q , Büyük q) için Şekil 3.8'de belirtildiği gibidir.

Küçük q bölgesinde büyük nano oluşumlar, büyük q bölgesinde farklı faz ara-yüzeyleri ve geri kalan bölümde ise orta boyutta oluşumlar, etkileşimleri ve şekilleri hakkında bilgi edinilir.



Şekil 3.8. SAXS eğrisinden bölgelere göre edinilen bilgiler.

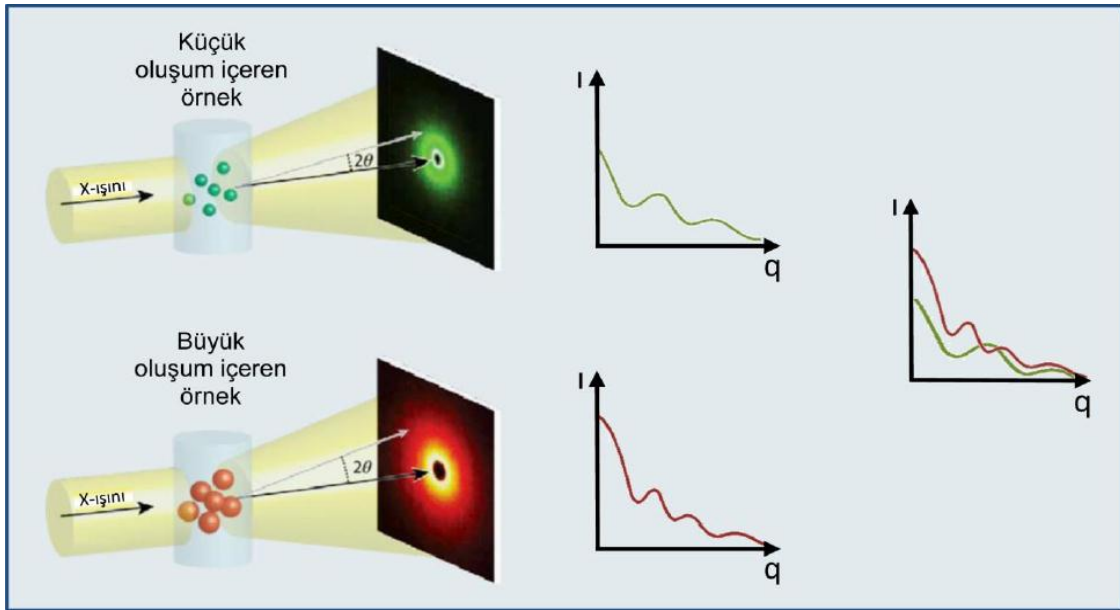
Bilindiği üzere q , $1/\text{\AA}$ biriminde, gerçek uzayda tanımlı mesafelerin tersi ile orantılı bir niceliktir. Yani yapıya $D = \frac{2\pi}{q_0}$ uzunluk ölçüsüne sahip hayali bir pencereden baktığımız söylenebilir. Bu pencere, incelenen örneğin iç yapısını, matematiksel olarak görmemize olanak tanır. Saçılma vektörünün büyüklüğü q küçüldükçe pencerenin boyutu artmaktadır. Büyüdükçe tersi durum söz konusu olur.

- q değeri küçüldükçe, örneği incelemeye olanak tanıyan pencere büyüyeceğinden örnek içindeki saçıcıların birbirleriyle etkileşmesi hakkında da bilgi alınır.
- q değeri büyüdüğü, pencere küçülecektir. Böylece saçıcıların kendi büyüklükleri ve şekilleri hakkında bilgiye ulaşılabilecektir. Daha da büyük q değerleri, saçıcılar ile içinde buldukları ortam arasındaki ara yüzey yapısı hakkında bilgi verir.

Üç bölümde incelenebilecek saçılma eğrisi ile ilgili daha ayrıntılı bilgi, bu bölgeler adlandırılarak sırası ile aşağıda verilmektedir.

Şekil 3.10'da iki farklı örnekten saçılan X-ışınlarının saçılma desenleri, iki ve tek boyutlu detektörlerde görüldüğü hali ile verilmektedir. Bu örneklerden birinin içerdiği oluşumlar diğerinden daha küçük boyutludur.

Grafiğe baktığımızda oluşumları daha küçük olan örnekten saçılan X-ışınlarının şiddeti, diğer örnekten saçılmalardan daha azdır. Yani, elektron yoğunluğu az olan örnek daha az saçıcıdır denilebilir.



Şekil 3.9. İki farklı boyutta oluşum içeren örnekten saçılma desenleri

3.2.6.1. Küçük q bölgesi

Bu bölgede, örneklerin yapısını incelediğimiz yapay pencere oldukça büyü. Böylece saçıcıların birbirlerine göre konumları ve uzaklıklarının dağılımları da bulunabilir. Deneysel saçılma eğrisine uygun kuramsal eğri belirlenerek örnek için $S(q)$ yapı faktörü bulunur. $S(q)$ yapı faktörü, saçıcı oluşumların yapı içinde birbirlerine göre nasıl dağıldıklarının göstergesi olan matematiksel bir ifadedir. Parçacıkların birbirlerine göre konumu çözültü içinde zamanla değişiklik göstereceği için $S(q)$ yapı faktörünün zamana göre ortalaması alınır. En genel hali ile yapı faktörü ifadesi eşitlik 3.20'de verilmiştir;

$$\langle S(q) \rangle = S(q) = 1 + 4\pi n_p \int_0^{\infty} [\gamma(r) - 1] \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr \quad (3.20)$$

Burada n_p incelenen sistemdeki saçıcı tanecik sayısı ve $\gamma(r)$, r komşuluğunda bulunan elektronlardır. Eğer incelenen sistem seyreltik bir sistemse o zaman parçacıkların birbiriyle etkileşimi ihmal edilebilecektir. Bu durumda parçacıkların birbirlerine göre konumundan bahsetmenin çok anlamlı olmadığı böyle bir sistem için yapı faktörü 1 alınır.

Etkileşimin ihmal edilmediği yeterince yoğun bir sistem ele alındığında saçılma şiddetinin, $P(q)$ form faktörü ve $S(q)$ yapı faktörüne bağımlılığı eşitlik 3.21'deki gibi olur.

$$I(q) = N [P(q)]^2 S(q) \quad (3.21)$$

3.2.6.1.1. Jirasyon yarıçapının bulunması

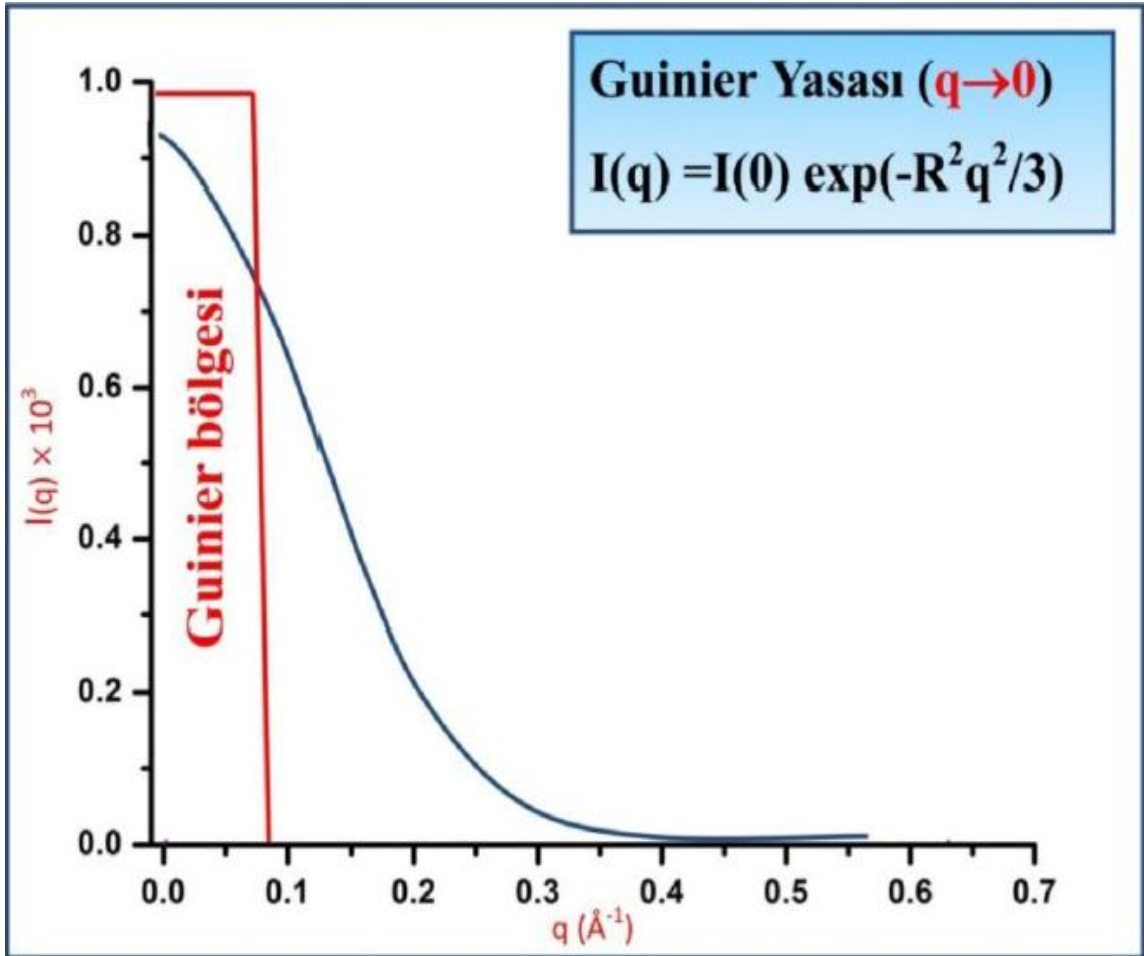
Jirasyon yarıçapı, nano oluşumların elektron yoğunlukları tamamı ile özdeş olmadığı için, ayrıca örnek içinde farklı yönelimlere sahip olmaları nedeni ile tanımlanan ve parçacıkların etkin büyüklüklerinin ifade edilebildiği bir yapısal

parametredir. Parçacık büyüklükleri ve dağılımları öngörülen bir örnek için, eylemsizlik momenti yardımı ile bu yarıçap değerleri hesaplanabilir.

Jirasyon yarıçapının hesaplanmasında, iki adımlı bir yöntem kullanılmaktadır.

- İlk adımda, parçacığın tüm olası konumlarının ortalaması alınır.
- Daha sonra parçacık içinde, tanımlanan bir başlangıç noktasından \bar{r} konum vektörü ile gidilebilecek tüm yönelimlerin olasılığı araştırılır.

Bu yapısal parametrenin belirlenebilmesi için Şekil 3.10'daki grafikte görülen Guinier bölgesi verisinden yararlanır.



Şekil 3.10. Guinier bölgesini gösteren bir grafik

Küçük q bölgesinde, $q < 1$ olduğu zaman

$$\frac{\sin(\vec{q} \cdot \vec{r})}{\vec{q} \cdot \vec{r}} = 1 - \frac{(\vec{q} \cdot \vec{r})^2}{3} + \dots \quad (3.22)$$

açılımından yararlanılabilir. Bu açılım, eşitlik 3.23'te yerine konulursa

$$I(q) = V \int_0^{\infty} 4\pi r^2 dr \cdot \gamma(r) \frac{\sin(\vec{q} \cdot \vec{r})}{\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (3.23)$$

ve

$$I(q) = V \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \left[1 - \frac{(\vec{q} \cdot \vec{r})^2}{3} + \dots \right] dr \cdot \gamma(r) \quad (3.24)$$

elde edilir. Özel bir durum olan $q=0$ için;

$$I(0) = V \int_0^{\infty} 4\pi r^2 dr \gamma(r) \quad (3.25)$$

şeklinde kısalır. Buna göre eşitlik 3.24'te $I(0)$ cinsinden yazılırsa eşitlik

$$I(q) = I(0) \exp \left[1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \right] \quad (3.25)$$

Olarak yazılır. Üsttel fonksiyonun $e^{-x} = 1 - x$ özelliğinden yararlanılarak,

$$I(q) = I(0) \exp \left[-\frac{q^2 R_g^2}{3} \right] \quad (3.26)$$

formuna ulaşılır.

Bu ifade **Guinier yasası** olarak bilinir. Burada R_g terimi çözelti içindeki bir parçacık için jirasyon yarıçapıdır. SAXS yöntemi ile elde edilen önemli bir yapısal parametre olan bu değer farklı yönelimlere sahip nano oluşumların etkin saçıcı büyüklüğünü tanımlar. Bu değer elde edilmesi için saçılma şiddetinin logaritmik ifadesi, saçılma vektörünün karesine göre grafiğe geçirilir. Bu grafikten küçük q bölgesinde elde edilen eğim, $\frac{R_g^3}{3}$ değerine karşılık gelir.

Guinier yasasının geçerli olabilmesi için şu koşullar sağlanmalıdır;

- Eğim alınan q bölgesi, $1/R_g$ den daha küçük olmalıdır.
- Sistem, içindeki saçıcı parçacıkların birbirinden bağımsız hareketine izin verecek şekilde seyreltik olmalıdır.
- Sistemin matrisi yani saçıcıların içinde bulunduğu çözücünün yoğunluğu homojen olmalıdır ve çözücü saçıcı parçacıkların rahat algılanmasını sağlayacak biçimde, yoğunluk farkı yaratacak şekilde seçilmelidir.

Bir parçacığın jirasyon yarıçapı genel olarak eşitlik 3.26'daki gibidir ve ifade eylemsizlik momenti ifadesini hatırlatır. Çoğu zaman, bir oluşumun herhangi bir eksene göre eylemsizlik momentinin, cismin kütlesi ile uzunluk boyutunda bir niceliğin karesinin çarpımı olarak verilmesi matematiksel olarak kolaylık sağlar. İşte bu nicelik saçıcı oluşumların jirasyon yarıçapı olarak tanımlanır. Saçıcılar için $\rho(r_i)$ r_i konumunda bulunan saçıcının yoğunluğu ve dV_i hacmi ise i .saçıcının jirasyon yarıçapı

$$R_g^2 = \frac{\int_V \rho(r_i) \cdot r_i^2 \cdot dV_i}{\int_V \rho(r_i) \cdot dV_i} \quad (3.27)$$

$$I(q) = I(0) \exp\left[-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right] \quad (3.28)$$

ile verilir.

Düzlemsel saçıcılar için $\sigma_c(r)$, r 'ye bağlı yüzeysel yük yoğunluğu,

$$R_c^2 = \frac{\int_A \sigma_c(r) \cdot r^2 \cdot dA}{2 \int_A \sigma_c(r) \cdot dA} \quad (3.29)$$

olarak tanımlanır. Doğrusal saçıcılar için ($\lambda_t(r)$, r 'ye bağlı çizgisel yük yoğunluğu ise,

$$R_t^2 = \frac{\int_l \lambda_t(r) \cdot r^2 \cdot dr}{2 \int_l \lambda_t(r) \cdot dr} \quad (3.30)$$

olarak tanımlanır. Ayrıca şiddet eşitliği de

$$I_t(q) = I_t(0) \cdot e^{-q^2 R_t^2} \quad (3.31)$$

denklemini ile verilir.

Küçük q bölgesinde sistemi oluşturan parçacıklara dair ara kesit alanı (yüzeysel bilgisi) kalınlık ve göreceli konum mesafesi (korelasyon uzunluğu) gibi bilgiler de elde edilebilir.

*Çubuk benzeri parçacığın kesit alanı,

$$A = \frac{I(q) \cdot q}{\lim_{Q \rightarrow 0}} \cdot 2\pi \quad (3.32)$$

*Tabakalı yapının tabaka kalınlığı,

$$T = \frac{I(q) \cdot q^2}{\lim_{Q \rightarrow 0}} \cdot \pi \quad (3.33)$$

*Korelasyon uzunluğu,

$$l_c = 2 \int_0^{\infty} \gamma_0(r) dr = \pi \frac{\int_0^{\infty} I(q) \cdot q dq}{Q} \quad (3.34)$$

ile verilir.

3.2.6.2. Orta q bölgesi

Heterojen karışımlarda parçacık boyutlarının belirlenmesi ve şekillerinin tespiti önemlidir. Eğer parçacık boyutu 1µm civarındaysa görünür ışık saçılmasıyla bütün bilgilere ulaşılabilir. Fakat daha küçük -nano- boyutta parçacıklar içeren sistemlerde küçük açılı X-ışını saçılması daha ayrıntılı bilgiye ulaşmada oldukça etkindir. Küçük açılı saçılması yöntemiyle boyut ve şekil analizi yapılırken yine saçıcı malzeme içindeki elektron yoğunluklarının farkından yararlanılır. Eğer incelenen sistem seyreltik ve farklı şekillerden oluşmuş bir sistem ise saçılma eğrisi şu şekilde yazılabilir:

$$I(q) = N_1 [P_1(q)]^2 + N_2 [P_2(q)]^2 + \dots + N_N [P_N(q)]^2 \quad (3.35)$$

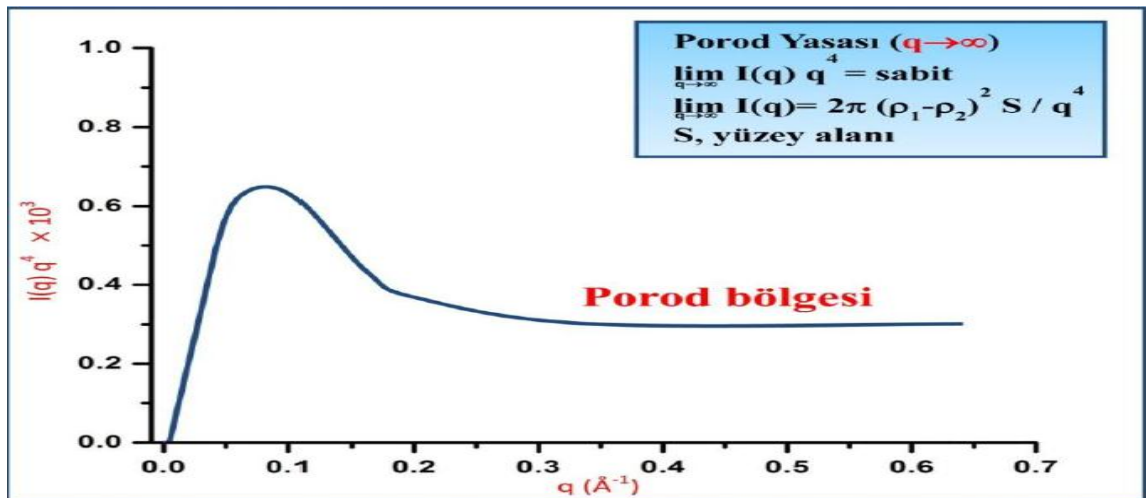
Burada N , incelenen hacim içindeki $P(q)$ form faktörüne sahip parçacık sayısıdır. $P(q)$ ise tek bir parçacığın şeklini matematiksel olarak karşılayan form faktörüdür.

Orta q bölgesinde etkin pencere, örneği oluşturan saçıcıların boyutundadır. Böylece saçıcının boyutu, şekli ve iç yapısı bilgilerine ulaşılabilir.

Tek tip dağılıma sahip (monodisperse) sistemlerde parçacıklar form faktörüne doğrudan bağlıdır. Çoklu dağılıma sahip sistemlerde her bir parçacığın ayrı ayrı form faktörü vardır. Parçacıklar şekil, boyut, şekil farklılıkları gösterebilir. Bu yüzden form faktörleri belirlenirken ortalama bir form faktörü bulma yaklaşımına dikkat edilir. Gerçek hayatta tekli dağılıma sahip sistemlere sadece biyolojik makromoleküllerin oluşturduğu bazı sistemler dışında rastlanmaz. Genelde incelenecek yapılarda nano sistemler oldukça karmaşıktır. Bu karmaşıklığı gidermek için pek çok basite indirgenmiş matematiksel model geliştirilerek bunların farklı kombinasyonları ile gerçek yapıya yakın bir üst model tanımlanır.

3.2.6.3. Büyük q bölgesi ve Porod yasası

Bu bölge ile ilgili analizlerde, öncelikle $I(q) \cdot q^4 - q$ grafiği (Şekil 3.11) çizilerek, Porod bölgesinde sabit kalan bir değere ulaşılmaya çalışılır.



Şekil 3.11 Porod bölgesini gösteren $I(q) \cdot q^4 - q$ grafiği

İki farklı fazdan oluşan bir sistem için, saçılma eğrisi büyük q bölgesinde

$$I(q) = Aq^{-4} + B \quad (3.36)$$

matematiksel ifadesi ile tanımlanır. q 'nın büyük değerleri için bu yaklaşım **Porod Yasası** olarak ifade edilir. A ve B değerleri $I(q) \cdot q^4 - q$ grafiğinden Şekil 3.11'de verildiği gibi doğrudan bulunabilir.

$I(q) \cdot q^4$ değerinin büyük q bölgesinde hemen hemen sabit kaldığı değer, iki fazlı yapının ara yüzey alanı S hakkında bilgi edinilmesini sağlar.

$I(q) \cdot q^2 - q$ grafik yardımı ile

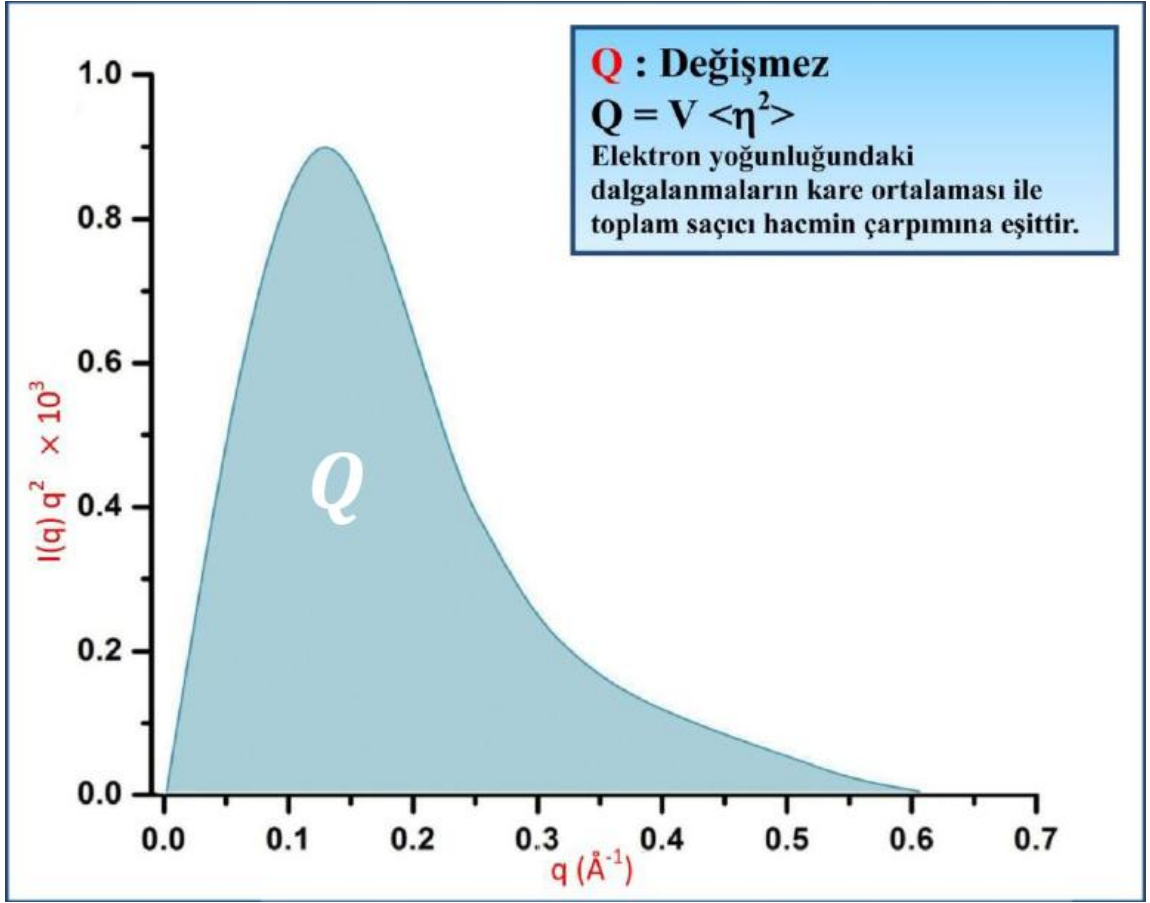
$$Q = \int_0^{\infty} q^2 dq \cdot I(q) \quad (3.37)$$

şeklinde ifade edilen bir Q (yapı değişmezi) değeri hesaplanabilir. Bu ifade daha genel hali ile

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 dq \cdot I(q) = 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 V \quad (3.38)$$

şeklinde de yazılabilir.

Şekil 3.12'de çizilen grafiğin altında kalan alan Q değerini vermektedir. Bu değer toplam saçıcı hacim ile orantılıdır. Örnek içinde bulunan farklı elektron yoğunluğuna sahip saçıcı hacim ne kadar büyük ise, bu alan değeri de orantılı bir biçimde büyüyecektir.



Şekil 3.12. Q yapı değişmezinin belirlenmesi için çizilen grafik

Değişmez olarak tanımlanan bu ifadenin değeri, örneğin yapısı ne olursa olsun sabit kalır ve elektron yoğunluğundaki değişimin karesiyle orantılıdır. Büyük q limitinde saçılma şiddeti için Porod yasası ile değişmez (invariant) bilgisi birlikte kullanıldığında,

$$I(q)_{\lim \rightarrow \infty} = (\Delta\rho)^2 \frac{2\pi}{q^4} S \quad (3.39)$$

eşitliği elde edilir. Burada S yüzey alanıdır.

Eşitlik (3.39), Q invariantsa bölünecek olursa Porod yaklaşımında sonuç aşağıdaki gibi olur.

$$\frac{I(q)}{Q} \rightarrow \frac{1}{\pi} \cdot \frac{S}{V} \cdot \frac{1}{q^4} \quad (3.40)$$

Bu sonuç iç ara yüzey ifadesi olan S_i değerine ulaşılmasını sağlar.

$$S_i = \frac{S}{V} = \pi \frac{I(q) \cdot q^4}{Q} = \pi \frac{k}{Q} \quad (3.41)$$

Birim olarak bakarsak S_i nin birimi \AA^{-1} dir. S_i değerinin büyük olması iki fazlıyapılarda ara-yüzey alanının büyük olmasına, dolayısı ile yüzeylerin çok fazla girinti çıkıntılı olduğuna işaret eder.

Bu ifadenin yardımıyla hesaplanabilecek yapısal parametrelerden biri de hacimdir. Büyük q bölgesinde yani Porod bölgesinde hacim ifadesi aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$V = 2\pi^2 \cdot \frac{I(0)}{Q} \quad (3.42)$$

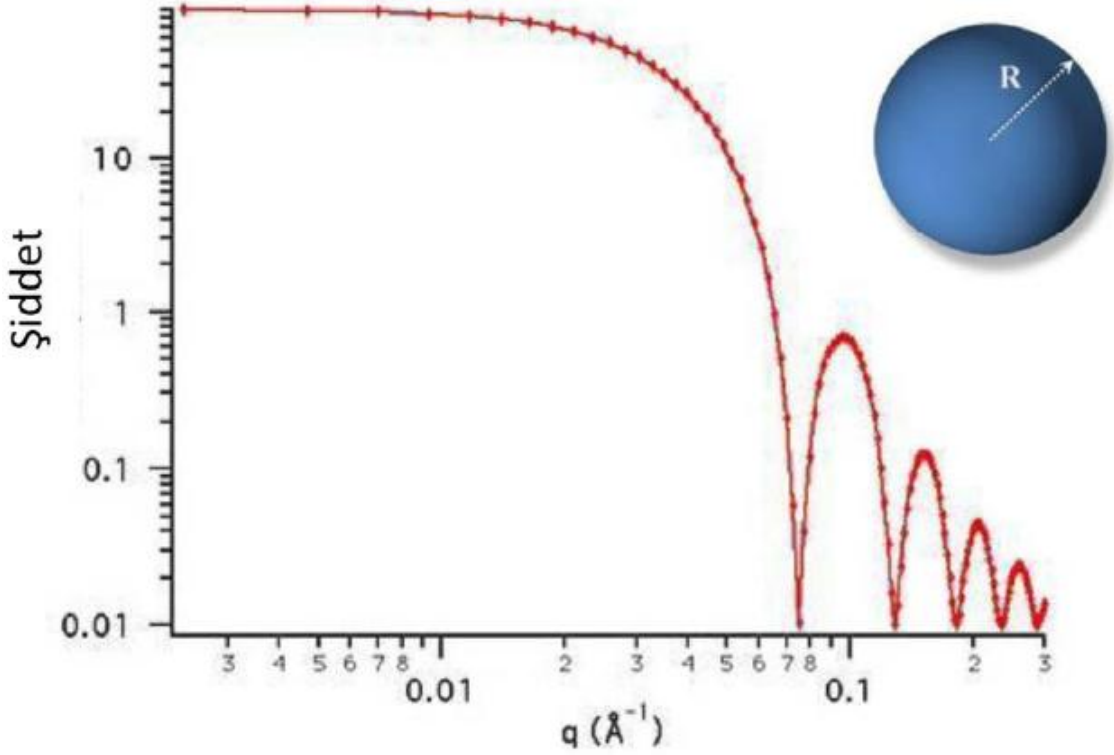
$I(0)$ örnekten doğrudan geçen X-ışını demetinin şiddetini ifade eder. Sonuç olarak, en küçük q değerinde elde edilen veri $I(0)$ değerinin bir göstergesi olup, bu değer ne kadar büyükse, örnek içindeki saçıcı elektron yoğunluğunun da o kadar büyük olduğu belirlenir.

3.2.7. Basit geometrilere sahip oluşumlar ile ilgili bazı yapısal bilgiler

R yarıçaplı küre:

$$P(q) = \frac{(3 \sin qR - qR \cos qR)}{(qR)^3} \quad (3.43)$$

$$R_g = \sqrt{\frac{3}{5}}R \quad (3.44)$$



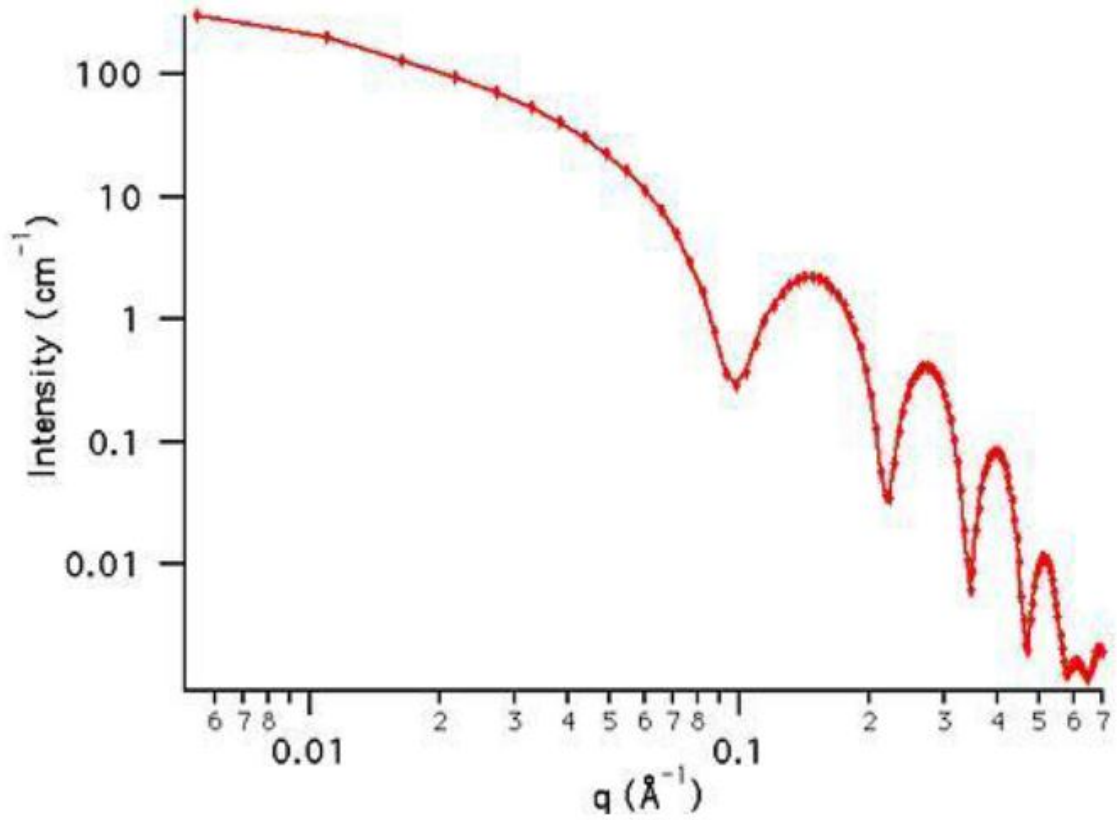
Şekil 3.13. R yarıçaplı küre için beklenen saçılma deseni şekli

R yarıçaplı, L uzunluğuna sahip silindir:

$$P(q) = 4 \int_0^1 \frac{J_1^2 \left[qR(1-x^2)^{1/2} \right]}{\left[qR(1-x^2)^{1/2} \right]} \cdot \frac{\sin^2(qLx/2)}{(qLx/2)} dx \quad (3.45)$$

J_1 , birinci mertebeden Bessel fonksiyonudur.

$$R_g = \left(\frac{R^2}{2} + \frac{L^2}{3} \right)^{1/2} \quad (3.46)$$



Şekil 3.14. R yarıçapı ve L uzunluğuna sahip silindir yapı için beklenen saçılma deseni

L uzunluğunda, a kesit alanına sahip ince çubuk:

a kesit alanı L uzunluğuna kıyasla oldukça küçüktür ve ρ_0 , çizgisel yoğunluktur. Θ , q saçılma vektörüyle çubuğun içinden geçen eksen arasındaki açıdır.

$$P(q) = \rho_0^2 a \left(\frac{2}{qL \cos \Theta} \right) \sin \left(\frac{qL}{2} \cos \Theta \right) \quad (3.47)$$

$$R_g = \frac{L}{\sqrt{12}} \quad (3.48)$$

İdeal bir polimer zinciri:

(N+1) tane segmentten ve N tane l uzunluklu bağdan oluşur. Bu zincirin bir ucunun orijinde olduğu kabul edilerek, diğer ucunun dr hacim elemanı, r konumundaki bir yerde bulunma olasılığı

$$\omega(N, r)dr = \left(\frac{3}{2\pi Nl^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2Nl^2} \right) dr \quad (3.49)$$

gaussiyen dağılımıyla bulunur. Böyle bir gaussiyen zincirin jirasyon yarıçapı:

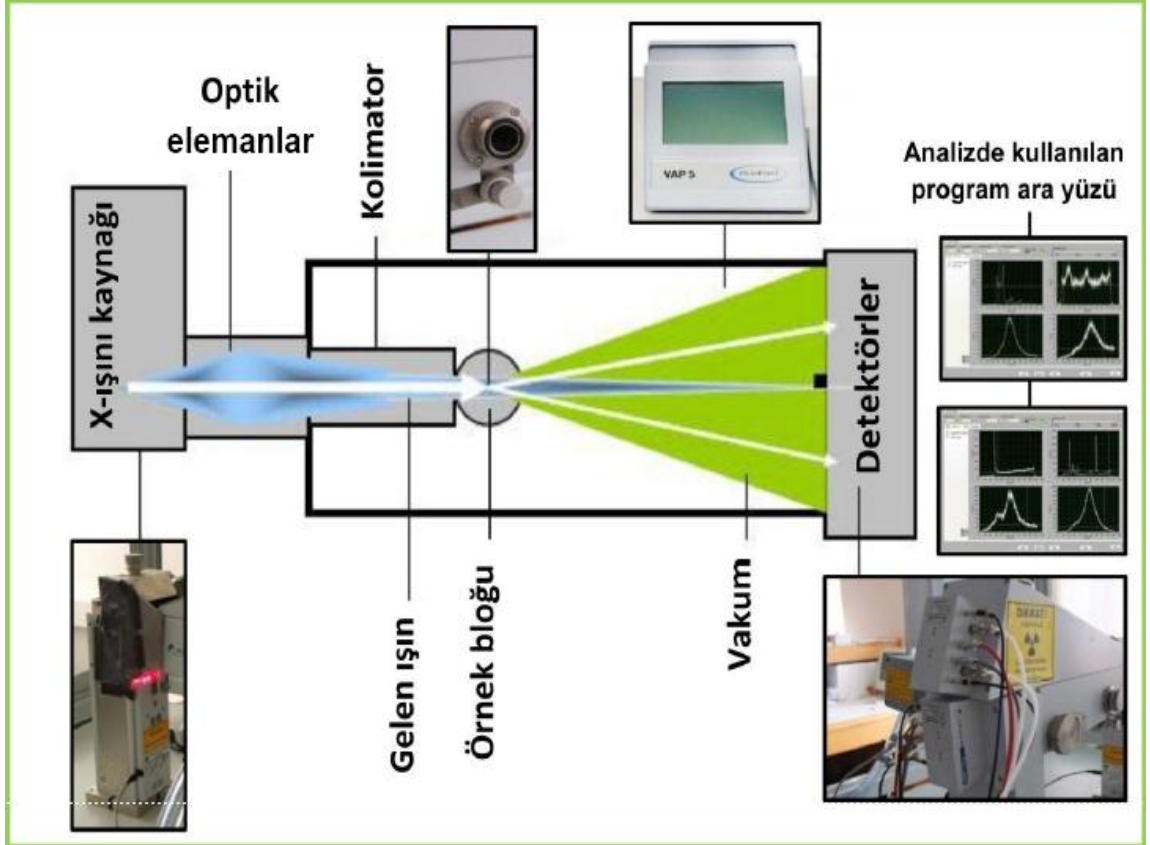
$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{Nl^2}{6} \quad (3.50)$$

Böyle bir zincirin yarıçapı zamanla değişeceğinden zamana göre ortalamasının alınması yaklaşımıyla elde edilen form faktörü:

$$P(q) = \frac{\sqrt{2(q-l+e^{-q})}}{q} \quad (3.51)$$

şeklinde olacaktır.

3.3 SAXS Deney düzeneği



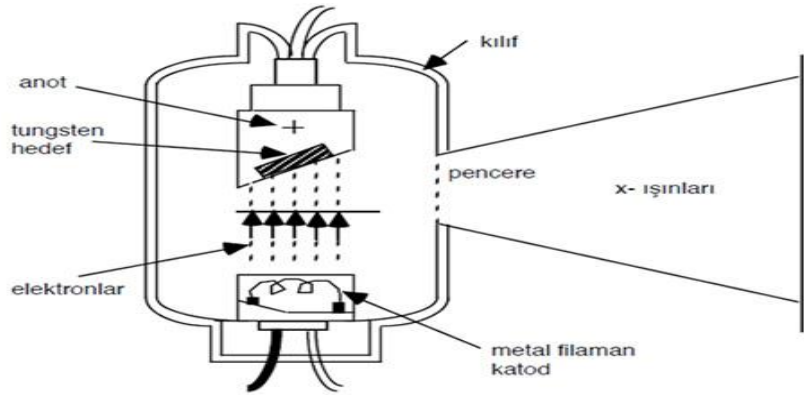
Şekil 3.15. Kratky geometrisine sahip laboratuvar tipi SWAXS sisteminin temel elemanları (ORUJALIPOOR, I.(2012))

Şekil (3.15) de bu tez kapsamında kullanılan laboratuvar tipi SWAXS deney sisteminin temel elemanları görülmektedir. Bu sistemin en büyük avantajı, hem SAXS, hem de WAXS verilerini eş zamanlı toplayabilmektir. Böylece, SAXS verisinden nano boyutlu oluşumlar, WAXS bölgesinde kaydedilen verilerden ise moleküler yapılar incelenebilmektedir. Sistemde $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) X-ışını kullanılmaktadır. Sistemin tek dezavantajı diğer laboratuvar tipi X-ışını kaynağı kullanan deney sistemlerinde olduğu gibi X-ışını akısının sınırlı olmasıdır. Daha yüksek akı gereken zayıf saçıcı örnekler için Sinkrotron ışın kaynağına ihtiyaç duyulmaktadır.

3.3.1 X-Işını Kaynağı

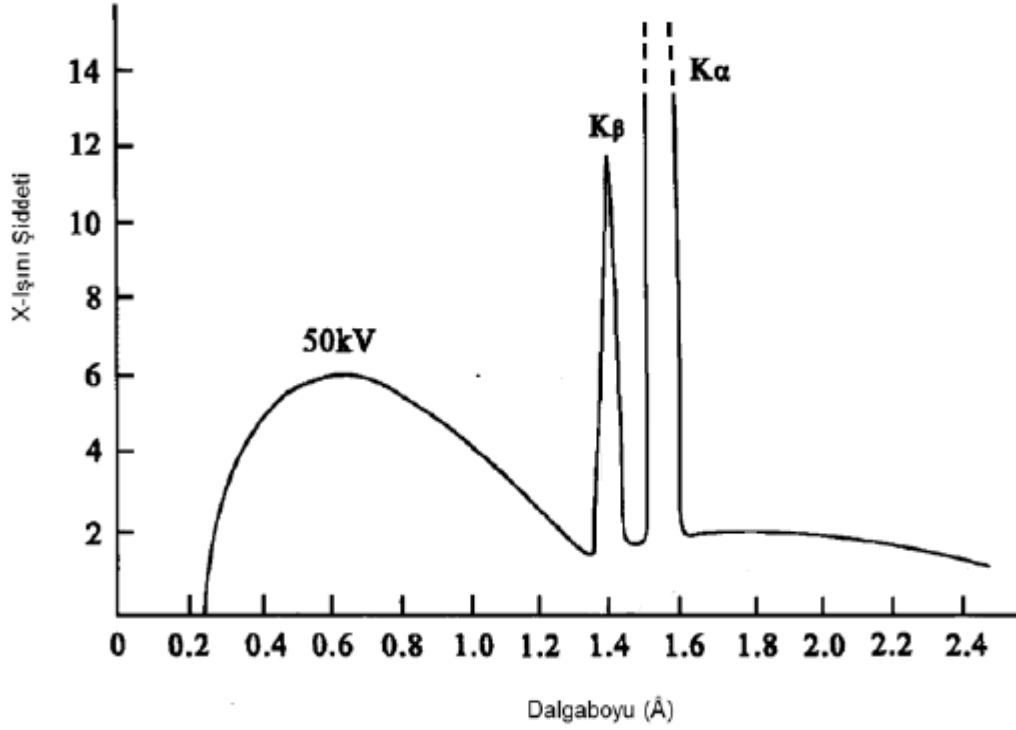
Bu tezde X-ışını kaynağı olarak X-ışını tüpü kullanıldı. X-ışını tüpü yüksek gerilimli bir katot ışını tüpü olarak kabul edilebilir. Tüp elemanları, yüksek vakumda havası boşaltılmış cam bir kılıftan oluşmuştur. Bir ucunda anot (pozitif elektrod), diğer ucunda katot (negatif elektrod) bulunur ve bunların her ikisi de lehimle sıkıca mühürlenmiştir. Katot, ısıtıldığında termo iyonik yayınlama ile elektron salan tungstenden yapılmış bir flamandır. Anot, kalın bir çubuk ve bu çubuğun sonundaki metal hedeften oluşur. Anot ve katot arasına yüksek gerilim ($\sim 40-60$ kV) uygulandığında katot flamanda salınan elektronlar odaklanarak yüksek enerjilere ulaşacak şekilde hızlandırılır.

Bu elektronlar metal hedefe çarptıklarında enerjilerini metal anot atomlarına aktararak karakteristik X-ışını oluşumuna neden olurlar. Anota çarpan elektronlardan yaklaşık $1/100$ 'ü X-ışını oluşumuna neden olur. Bunun anlamı metal anotun çok fazla sayıda hızlı elektronlarla sürekli dövülmesidir. Bu durumda aşırı ısınan metal yapının soğutulması ve X-ışını oluşum kaynağı olarak anot metalinin görevini uzun süre yapması gerekir. Bu amaç için soğutma sisteminde ve tüpün içinde (anot metalinin arka yüzeyinde) dolaşan su kullanılır. Oluşan X-ışını demeti cam kılıfın içindeki ince berilyum pencereden dışarı belirli bir açı ile çıkar. Bazı tüplerde, genelde, tek dalga boylu X-ışını elde etmek için filtre de kullanılmaktadır.



Şekil 3.16 Kullanılan X-ışını tüpü.

Şekil (3.17) de 50 kV hızlandırma geriliminde bakır anota sahip bir X-ışını tüpünde üretilen sürekli ve karakteristik X-ışınları spektrumu görülmektedir. Bu tez kapsamında yapılan SAXS analizlerinde 1,54 Å dalga boylu $\text{CuK}\alpha$ karakteristik X-ışınları kullanılmıştır.



Şekil 3.17. 50 kV tüp geriliminde elde edilen (bakır tüp) X-ışını spektrumu

3.3.2. Kolimatör

Küçük açı saçılması ile ilgili deneysel yöntemlerde dikkate alınması gereken önemli konu, çok iyi kolime edilmiş bir demete olan ihtiyaçtır. Küçük açılarda saçılma şiddetinin ölçülebilmesi için demetin yayılma açısı en küçük saçılma açısından daha büyük olmamalıdır. Bunun için küçük açılarda saçılma şiddetinin ölçülebilmesi nokta ve çizgi (yarık) kolimatörlerine bağlıdır.

Çizgi kolimatörler küçük açı saçılmalarında daha yaygın kullanılırlar. Bu kolimatörler yarıklardan oluşmuş düzeneklerdir. Bir çizgi kolimatörün içindeki yarığın

boyu ne kadar uzunsa ve yarığın genişliği ne kadar ince olursa çözünürlük o kadar yüksek olur. Çalışılan SWAXS deney sisteminde çizgi kolimasyon ile X-ışını demeti örnek üzerine düşürülmüştür.

3.3.3. Örnek Bloğu



Şekil 3.18. Örnek tutacağı

Şekil 3.19 da deney sırasında kullanılan örnek tutucu gösterilmektedir. 2 mm çapında quartz kapiler tüp paslanmaz çelik örnek tutacağı içinde, örnek bölmesine yerleştirilir.

3.3.4. Algıç sistemi

Dedektörler, X-ışını fotonlarının dedektör aktif maddesi ile çeşitli yollarla etkileşmesi sonucu, algılanmasına ve elektronik sayaç sistemi ile sayılmasına yarar. Karakteristik X-ışınlarının şiddetleri ölçülürken ayırma gücü ve dedektör verimi çok iyi olan yarı iletken katıhal dedektörler tercih edilir. Son yıllarda Si-PIN, HgI₂, Si-DRIFT ve CDZnTe gibi yüksek rezolüsyonlu yarı iletken dedektörler yapılmasına rağmen, Si(Li), Ge(Li) ve HPGe yarı iletken kristal dedektörler uygun şekil ve soğutma şartlarına sahip olduklarından daha yaygın olarak kullanılırlar.

Bu tez kapsamında çalışılan sistemde kullanılan SAXS ve WAXS dedektörleri 1024 kanallı çizgisel konum duyarlı dedektörlerdir.



Şekil 3.19. Kullanılan dedektör tipi ve özellikleri

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMALAR

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmaların yapıldığı sistemler deney donanımlarının bulunduğu birimler ve hangi deneysel yöntemin kullanıldığı bilgisi çizelge 4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Deneysel çalışmalar ilgili bazı bilgiler.

Deney Sistemi	Deney Donanımının Bulunduğu Yer	Kullanılan Analiz Yöntemi
HEKUS SWAXS sistemi	Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, X-ışınları laboratuvarı	Küçük ve Geniş Açılı X- ışını Saçılma (SWAXS) Yöntemleri



Şekil 4.1. SWAXS cihazı HECUS Markasının SYSTEM3 SWAXS modeli

4.1 İncelenen Örneklerin Sentezi

Bu tez kapsamında incelenen polimer örnekleri Dr. Maryam Rangbar tarafından İran Bilim ve Teknoloji Araştırma merkezinde Kimya endüstrisi bölümünce hazırlanmıştır. Bu örnekler aşağıda kodlanmıştır;

Örnek1: $\{[\text{Cu}(\text{IPA})\text{I}_2] \text{K}_2\}_n$

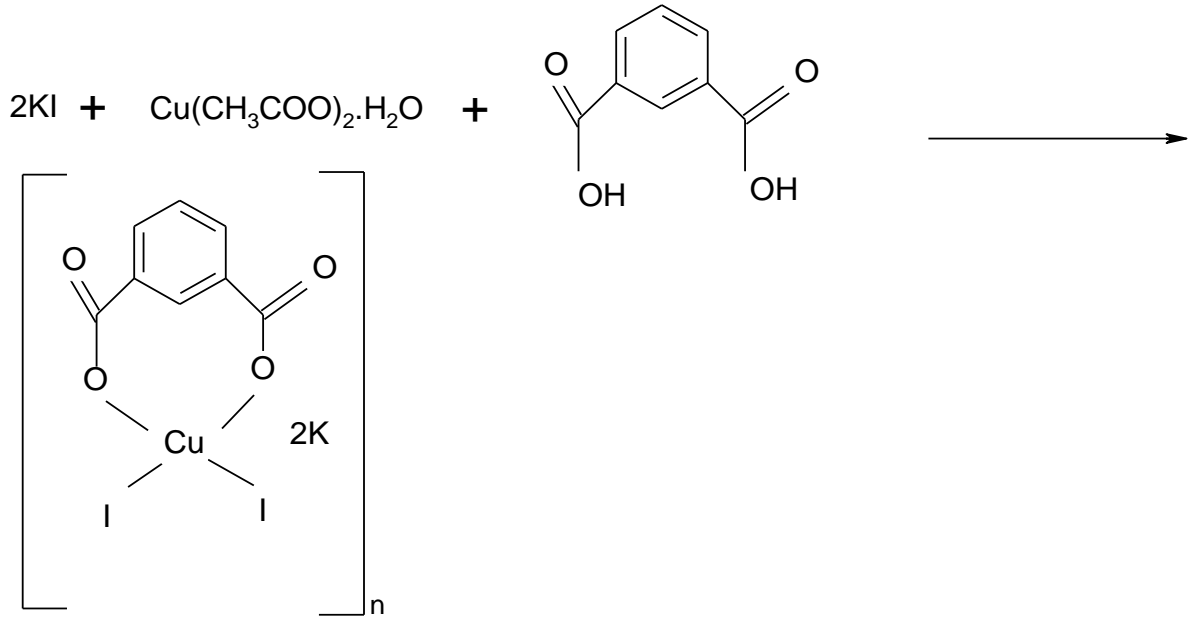
Örnek2: $[\text{Al}(\text{pydc})_2\text{K}]_n$

Örnek3: $\text{Cd}(\text{Cystein})_2\text{I}_4$

Örnek4: $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Örnek1: $\{[\text{Cu}(\text{IPA})\text{I}_2] \text{K}_2\}_n$ için;

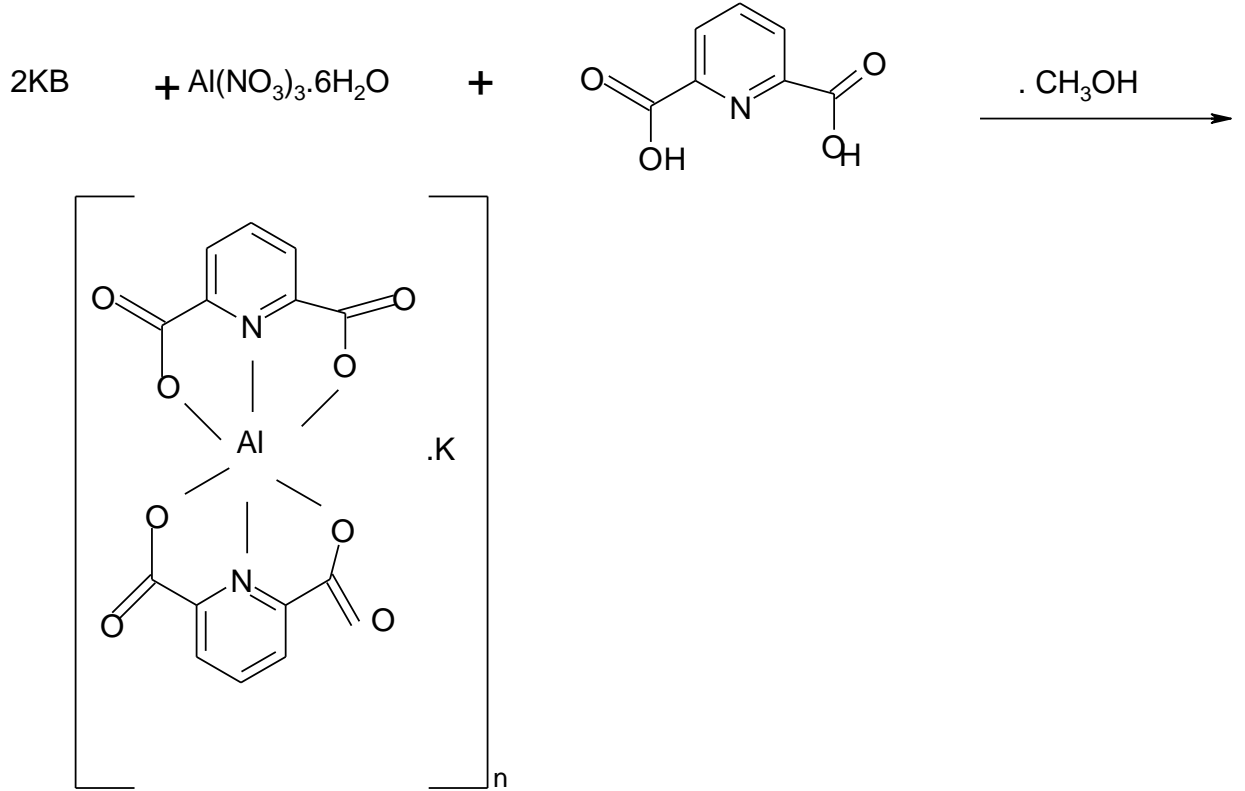
Benzen-1, 3-dikarboksilik asit, meta-ftalik asit, (izoftalik asit = IPA), 10 ml metanol içinde çözüldü. Daha sonra $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ (1 mmol, 0.29 g) ve potasyum iodid (2 mmol, 0.32 g) 10 ml metanol çözeltisi içinde çözüldü. İki çözelti bir saatlik güçlü ultrason ışınlaması altında bir ultrason kapa yerleştirildi (Genlik: 70, Enerji: 54.132, Frekans: 20 KHz). Bu reaksiyon oda sıcaklığında ve ortam basıncı altında gerçekleştirildi. Cu(II) ürünün çökeltisi 15 dakikalığına 4000 rpm'de santrifüjleme ile filtre edilmiş ve sırası ile iki defa damıtılmış su ve aseton ile yıkanmış. Sonuçta elde edilen toz $\{[\text{Cu}(\text{IPA})\text{I}_2] \text{K}_2\}_n$ 0.15 g hazırlandı.



Şekil 4.2. Örnek1 polimerinin kimyasal yapısı

Örnek2: [Al(pydc)₂K]_n için;

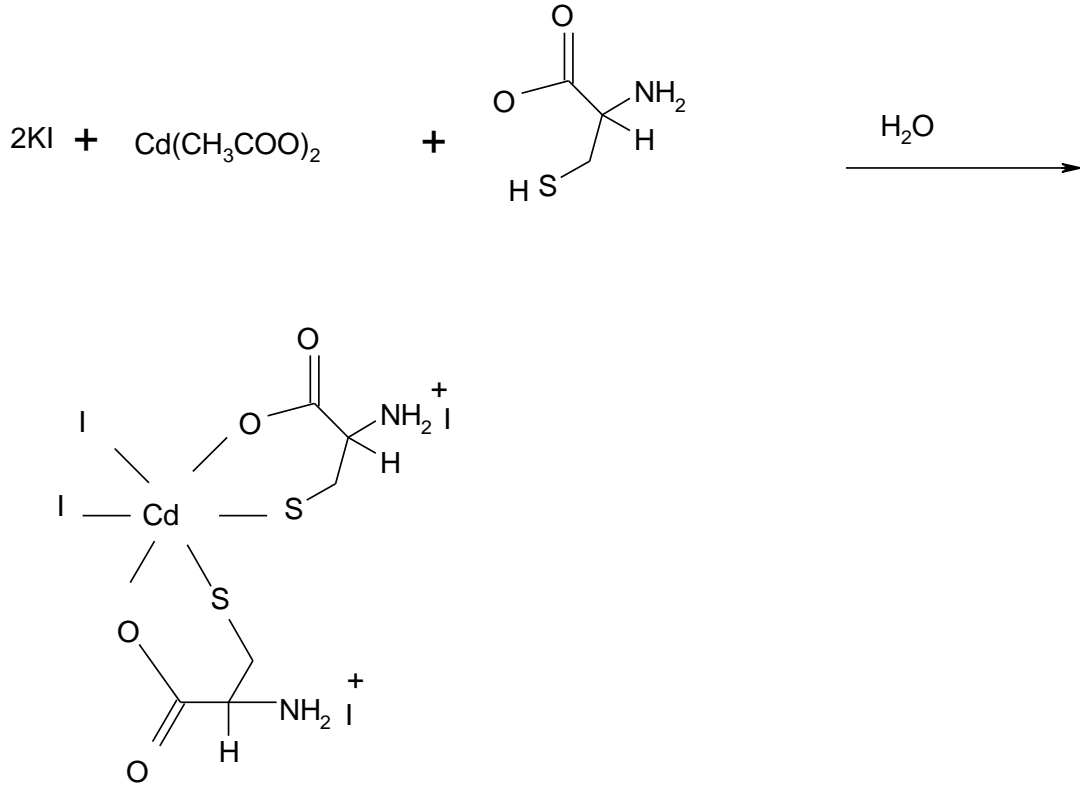
Ligand 2,6-piridin dikarboksilik asit = pydcH₂, (1 mmol, 0.23 g) ve Al(NO₃)₃·9H₂O (1 mmol, 0.126 g) dallanmış tüpün ana koluna yerleştirildi. İki defa damıtılan su dikkatlice tüpün kollarını doldurmak için eklendi ve tüp kapatıldı ve ligand içeren kol 60 °C'de yağ banyosuna daldırılırken diğer kol ortam sıcaklığında tutuldu. Bir hafta sonra, renksiz kristaller halinde soğutucu kol içinde depolanmıştır, izole edilmiş, filtreden geçirilmiş ve kurutulmuş, [Al(pydc)₂K]_n.



Şekil 4.3. Örnek2 polimerinin kimyasal yapısı

Örnek3: Cd(Cystein)₂I₄ için;

Cd(Cystein)₂I₄ hazırlamak için Kadmiyum(II) asetatın (2mmol, 0.532 g) ve Potasyum iyotun (4mmol, 0.664 g) 10 ml'si 600 W maksimum güç çıkışı ile 20 KHz'de çalışan yüksek yoğunluklu ultrasonik probun kabına yerleştirildi. Daha sonra ligand Cystein, 2-amino, 3-mercaptopropionik asit, çözeltisinin 10 ml'sine (2mmol, 0.532 g) bir saat içinde saf su damla damla ilave edildi. Reaksiyon kabı ortam sıcaklığında muhafaza edildi. Elde edilen beyaz çökelti, 15 dakika için 4000 rpm'de santrifüjleme ile ayrılmıştır ve metanol ile yıkanıp, azot altında kurutulmuştur (0.15 g).

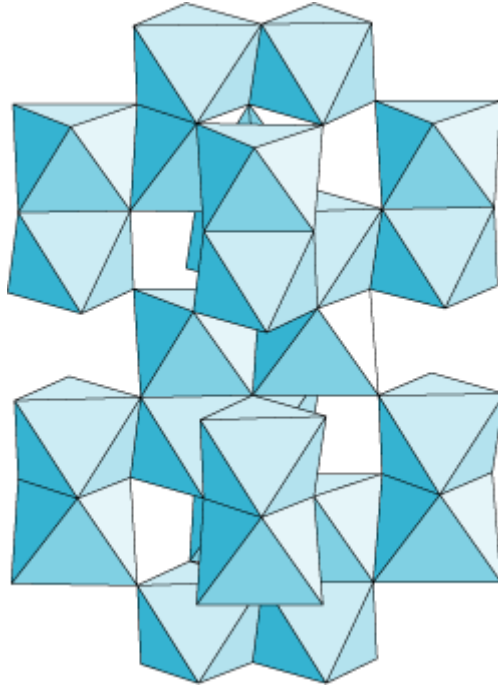


Şekil 4.4. Örnek3 polimerinin kimyasal yapısı

Örnek4: Cu/ZnO/Al₂O₃ için;

Al(NO₃)₃.9H₂O (0.75g, 0.002M), Cu(NO₃)₂.3H₂O (2.09g, 0.009M) ve Zn(NO₃)₂.4H₂O (1.57g, 0.006M) çözeltisi için 50 ml deiyonize su içine pH kontrolü ile 90°C'de iki saat boyunca bir üre çözeltisi (3.6 g, 3M) karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon sonunda pH = 9. Sonra, süspansiyon, karıştırılarak oda sıcaklığında 16 saat boyunca dinlendirildi. pH değeri 7'ye düşürüldü böylece 100 ml su içindeki bir sodyum karbonat çözeltisi (8.05g, 0.76M) 70°C'de karıştırılarak damla damla ilave edildi. 18.5 ml sodyum karbonat çözeltisi eklendikten sonra, pH 9'a çıkarıldı. Mavi toz ürün süzölmüş ve 105 °C'de 16 saat boyunca kurutulmuştur (1.98g, verim: % 73.6). Ürün bir saat boyunca 300 °C'de H₂ akışıyla 360 ml/dk.'ye düşürölmüştür.

Bu $\bar{\alpha}$ - Al₂O₃ yapısı olup, CuO ve ZnO gözenekleri içinde mevcuttur fakat Al miktarı 1/6 Cu kadardır.



Şekil 4.5. Örnek 4 polimerinin kimyasal yapısı

4.2. SAXS Yöntemi ile Yapılan Analizler ve Saçılma Desenleri

Polimer örnekler toz formlarında, laboratuvar tipi “HECUS SYSTEM3 SWAXS” sistemi kullanılarak incelenmiştir. Bu sistem ile ilgili bazı bilgiler aşağıda özetlenmiştir.

Yüksek çözünürlüklü SWAXS sistemi özellikle toz örnekler, sıvı kristaller ve polimerik nanomalzemelerin aynı anda küçük ve geniş açı X-ışını saçılması ölçümlerinin yapılabilmesi için tasarlanmıştır. Eş zamanlı SAXS ve WAXS ölçümlerinin yapılabilmesi aynı zamanda farklı sıcaklıklarda da mümkün olmaktadır.

Deney sistemi ile ilgili bazı teknik özellikler çizelge 4.2 de görülmektedir.

Çizelge 4.2. SWAXS Cihazı ile ilgili teknik bilgiler

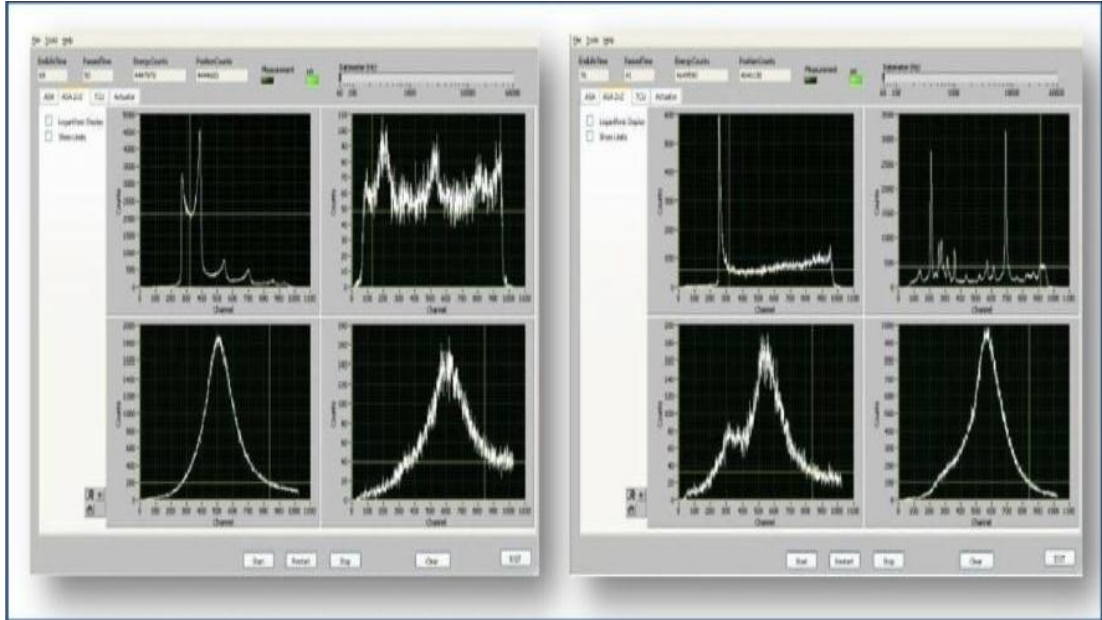
Fotonlar / s.cm	2,107
q-aralığı	$0,05 < q < 5 \text{ nm}^{-1}$
Geniş açı aralığı	18-26 °
Dedektörler	2 Hecus Detektörleri “PSD 50M”
Yazılım	ASA-3 yazılımı; LabView® kullanıcı arayüzü

SAXS ölçümlerinde tüm örnekler için alınan ortak bazı parametreler;

- Işınlama süresi, her bir örnek için = 1200 s
- Detektör konumu 27600
- Örnek tutucu = 2 mm quartz-kapiller tüp
- Ölçüm alınan q-aralığı $0,002 \leq q \leq 0,5 \text{ (Å}^{-1}\text{)}$ olarak belirlenmiştir.

Örneklerin ölçümler için hazırlanma aşamasında toz örnekler, agat havanda dövülerek, kapiler tüplerde boşluk kalmayacak şekilde homojen forma getirilmiştir. Örnekle doldurulan ince kapiler tüpler SAXS kamerası bölümündeki örnek tutucu haznesine yerleştirilip sistem yazılımı (ASA3 Programı) çalıştırılmıştır. Detektör gaz ayarları ve ölçüm aralıkları belirlenerek önce hızlandırma gerilimi ardından tüp akımı artırılmıştır. Her bir örnek için 1200 s ölçüm süresi sabit tutulmuştur.

Sistem yazılımı olarak kullanılan ASA3 Programının ara yüzü Şekil 4.6 da farklı SAXS ve WAXS bölgeleri için kalibrasyon örnekleri ölçüldüğü durumda görülmektedir.



Şekil 4.6. ASA3 Programının bazı ara yüz görüntüleri

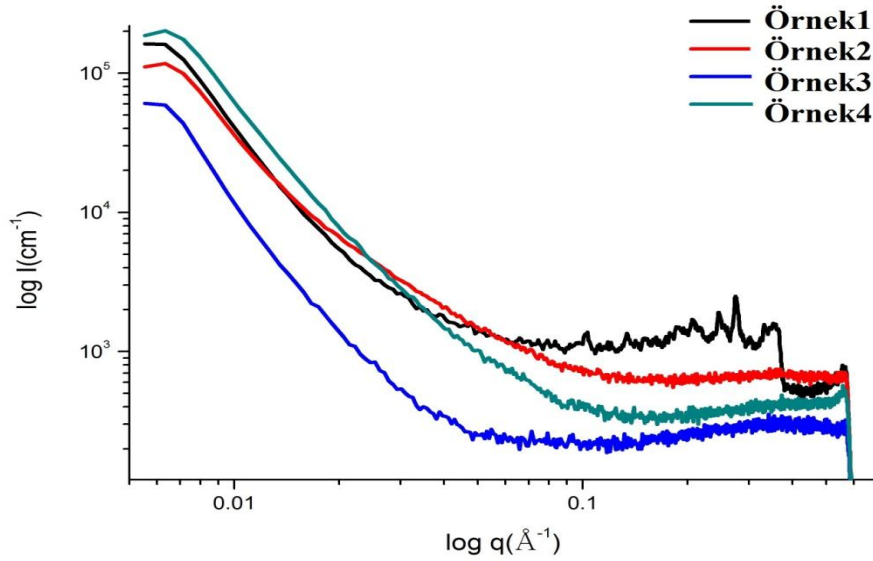
Şekil 4.6' nin solundaki resimde görülen (soldaki) ara yüzde SAXS bölgesi kalibrasyon örneği, sağdaki ara yüzde ise WAXS bölgesinin kalibrasyon örneğine aittir. SAXS ve WAXS saçılma desenleri (sırası ile sol üst ve sağ üstte) ile her iki bölge için detektör ayar görüntüleri (sırası ile sol alt SAXS detektörü, sağ alt WAXS detektörü için) kaydedilmiştir.

Saçılma desenleri sistemde veri olarak kaydedildiğinde ulaşılan dosya, her bir bölge için çizgisel dedektör kanal numaralarına göre okunan saçılma şiddet değerlerini içerir. Daha sonra bu veri dosyası, kalibrasyon örneklerinin verdiği belirli q değerlerine göre kalibre edilen $I(q)$ - q grafiği şekline dönüştürülür. Özetle toplanan veriler q saçılma vektörü büyüklüğüne göre saçılma şiddet değerlerini içerir.

“isim.P00” uzantılı bir dosya olarak alınan veriler “EasySWAXS” Programı ile analizler için istenen şekle getirilir.

Örneğin içinde bulunduğu kapilerin saçıcı etkisi ile diğer fiziksel ve matematiksel etkiler bu program yardımı ile dikkate alınarak verilerde ölçüm koşulları ile ilgili düzeltmeler de kolayca yapılabilir. Düzeltmiş veriler “isim.dat” uzantılı bir dosya olarak kaydedilir. Ayrıca veriler “Excel” programı ile veri değerlendirme aşamasında kullanılan “ORIGIN Pro8” Programında açılacak şekle getirilir.

SAXS analizlerinin ilk aşamasında, Örnek1, Örnek2, Örnek3, Örnek4 polimerlerin doğal toz formlarının $\text{Log}(I) - \text{Log}(q)$ saçılma grafikleri kaydedilmiştir. Bunlar Şekil4.7’de bir arada gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Örneklerin $\text{Log } I(q)$ - $\text{Log}(q)$ grafiği

Her bir örnek için jirasyon yarıçapını bulmak amacıyla küçük q bölgesini içeren Guinier grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler $\ln I(q)-q^2$ (logaritmik saçılma şiddeti-saçılma vektörünün karesi) grafikleridir. Daha önce bahsedilen küçük q limitinde küresel parçacıklar için geçerli olan,

$$I(q) = I(0) \exp\left[-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right] \text{ bağıntısı gereğince bu grafiklerin eğimleri } -\frac{R_g^2}{3} \text{ değerini}$$

vermektedir. Toz formunda olan her örnek için “EasySWAXS” rogramı yardımı ile örneklerin içeriğindeki nano oluşumların R_g jirasyon yarıçapları hesaplanmıştır. Belirlenen bu değerler Çizelge 4.3’te verilmiştir. Ayrıca yapı değişmezi olarak tanımlanan Q değerleri de örneklerin içerdiği elektron yoğunluklarının ve örneklerin saçıcı güçlerinin bir göstergesi olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.3.Örneklerin R_g ve Q tablosu.

Örnek	R_g (Å)			Yapı değişmezi Q (Å ⁻³)
	Küresel	Çubuk	Plaka	
Örnek1	99.4	1220
Örnek2	84.3	960.1
Örnek3	120.5	358.4
Örnek4	88.0	1151.78

“EasySWAXS 0.13.3” programı ile tüm nano oluşum tiplerini basitleştirerek, bir (çubuk), iki (plaka) ve üç boyutlu (küresel) tipte nano oluşumların varlığı ile ilgili önemli gösterge olarak, jirasyon yarıçapı değerleri belirlenebilmektedir. Bu oluşumların varlığı ve belirlenen boyutları, verilerin tamamını kapsayacak ve tüm örneğin içeriğini ifade edecek şekilde kurulacak olan yapısal modelde kullanılmaktadır. Bahsi geçen üç tip nano oluşumla ilgili olarak;

Küresel nano oluşumlar için;

$$I(q) = I(0) \exp \left[-\frac{q^2 R_g^2}{3} \right] \quad (4.1)$$

Çubuk nano oluşumlar için;

$$I(q).q = I(0) \exp \left[-\frac{q^2 R_g^2}{2} \right] \quad (4.2)$$

Plaka nano oluşumlar için;

$$I(q).q^2 = I(0) \exp \left[-q^2 R_g^2 \right] \quad (4.3)$$

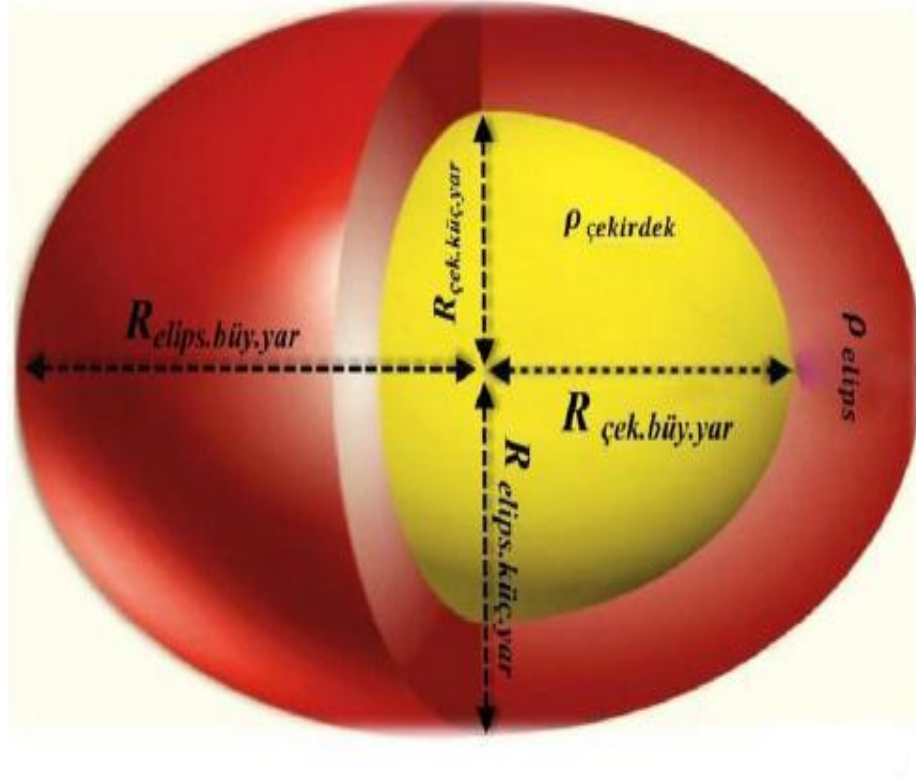
eşitlikleri jirasyon yarı çaplarını belirlemede kullanılır.

4.2.1. Fit işlemleri

Guinier bölgesindeki verilerin değerlendirilmesi ile öngörülen bilgiler, örneğin içeriği hakkında ön bilgi edinmemizi sağlamıştır. Bu çalışmaların ardından, tüm saçılma verileri kullanılarak, öncelikle “MatCad 2001 Professional” paket programı “©1986-2000 MathSoft, Inc.” ile yapısal modeller kurulmaya çalışılmıştır. Ayrıca, bir çeşit model tanımlamada “program yazabilme” programı özelliği taşıyan, “IGOR Pro6” programı ile Matcad programı kullanılarak kurulan modeller artırılmıştır. Örneklerimizin tamamı toz fazında geçerli olabilecek sadece iki yapı modeli ile

karşılaşmıştır. En iyi uyum gösteren yapı modeli “Oblate Core shell” yani “elipsoid çekirdek-kabuk” modelidir. Ayrıca bu modelde yapıya sahip oluşum yüzeylerinin “Fractal” yapı içerdiği belirlenmiştir. Bu modeller ile ilgili form faktörleri ve gerekli yapısal bilgiler aşağıda sırası ile açıklanmıştır.

Elipsoid çekirdek – kabuk modeli Şekil 4.8 den de görüldüğü üzere iki farklı elektron yoğunluğuna sahip çekirdek ve kabuk bölümlerinden oluşur. Eşitlik 4.4. ve 4.5 bu tip oluşumlara ait form faktörü bilgilerini içermektedir. Eşitlik 4.6- 4.10 da ise form faktörü eşitliklerinde kullanılan bir alt fonksiyonlar ve yapısal parametreler tanımlanmaktadır.



Şekil 4.8. Elipsoid çekirdek – kabuk modeli

Form faktörü:

$$P(q) = \frac{\text{Skala}}{V_{Kabuk}} \int_0^1 |F(q, r_i, a)|^2 da + bkg \quad (4.4)$$

$$F(q, r_i, a) = 3(\rho_{\text{çekirdek}} - \rho_{\text{elips}}) V_{\text{çekirdek}} \dot{j}_1(u_{\text{çekirdek}}) / u_{\text{çekirdek}} \quad (4.5)$$

$$+ 3(\rho_{\text{elips}} - \rho_{\text{çözücü}}) V_{\text{elips}} \dot{j}_1(u_{\text{elips}}) / u_{\text{elips}}$$

Yukarıdaki denklemde kullanılan V ve u'lar aşağıda açıklanmıştır.

$$V_{\text{çekirdek}} = \left(\frac{4\pi}{3}\right) R_{\text{çek.küç.yar.}} R_{\text{çek.büy.yar.}}^2 \quad (4.6)$$

$$V_{\text{elips}} = \left(\frac{4\pi}{3}\right) R_{\text{elips.küç.yar.}} R_{\text{elips.büy.yar.}}^2 \quad (4.7)$$

$$u_{\text{çekirdek}} = q \left[R_{\text{çek.büy.yar.}}^2 (1-a^2) + R_{\text{çek.küç.yar.}}^2 a^2 \right]^{1/2} \quad (4.8)$$

$$u_{\text{elips}} = q \left[R_{\text{elips.büy.yar.}}^2 (1-a^2) + R_{\text{elips.küç.yar.}}^2 a^2 \right]^{1/2} \quad (4.9)$$

$$\dot{j}_1(x) = (\sin x - x \cos x) / x^2 \quad (4.10)$$

kullanılarak bu yapısal model ile ilgili $I(q) = \varphi * P(q)$ şiddet ifadesinden, fit işlemlerini gerçekleştirmek üzere, hesaplanan şiddet değerlerine ulaşılmıştır.

Fractal bir sistem için denklemler ve daha fazla bilgileri aşağıda görülmektedir.

Form faktörü:

$$P(q) = \text{Skala} \times V (\rho_{\text{blok}} - \rho_{\text{çözücü}})^2 F(qR_0)^2 \quad (4.11)$$

Burada F ve V değerleri aşağıdaki gibidir.

$$F(x) = \frac{3[\sin(x) - x \cos(x)]}{x^3} \quad (4.12)$$

$$V = \frac{4}{3} \pi R_0^3 \quad (4.13)$$

Yapı faktörü:

$$S(q) = 1 + \frac{D_f \Gamma(D_f - 1)}{\left[1 + 1/(q\xi)^2\right]^{(D_f - 1)/2}} \frac{\sin\left[(D_f - 1)\tan^{-1}(q\xi)\right]}{(qR_0)^{D_f}} \quad (4.14)$$

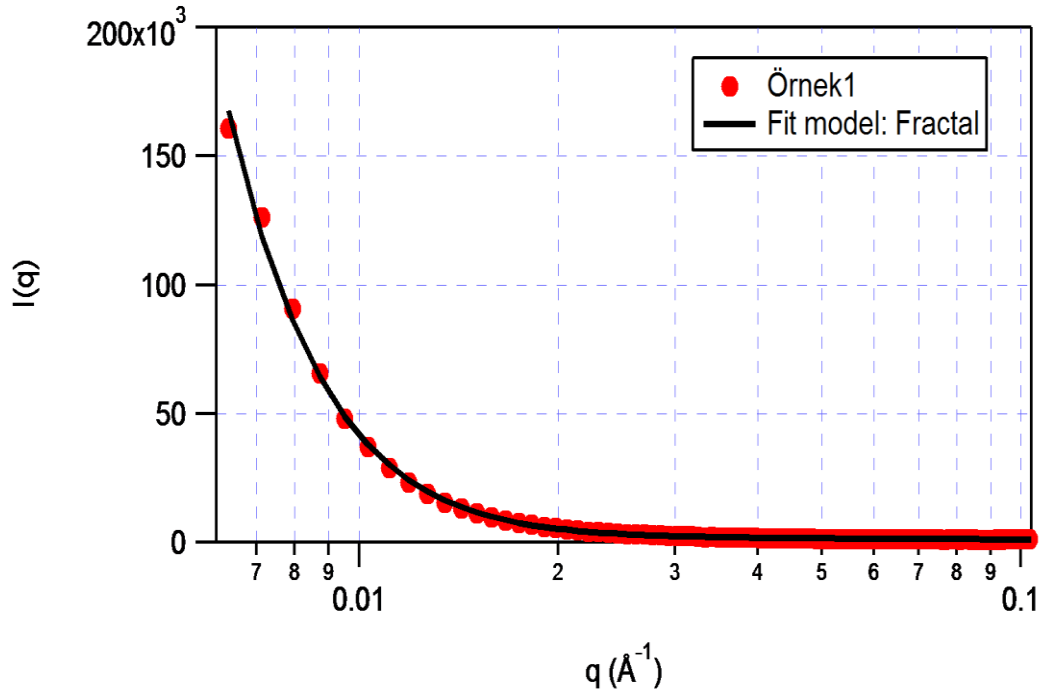
Yukarıdaki denklemler kullanılarak şiddet ifadesi Eşitlik 4.15'teki gibi

$$I(q) = P(q)S(q) + bkg \quad (4.15)$$

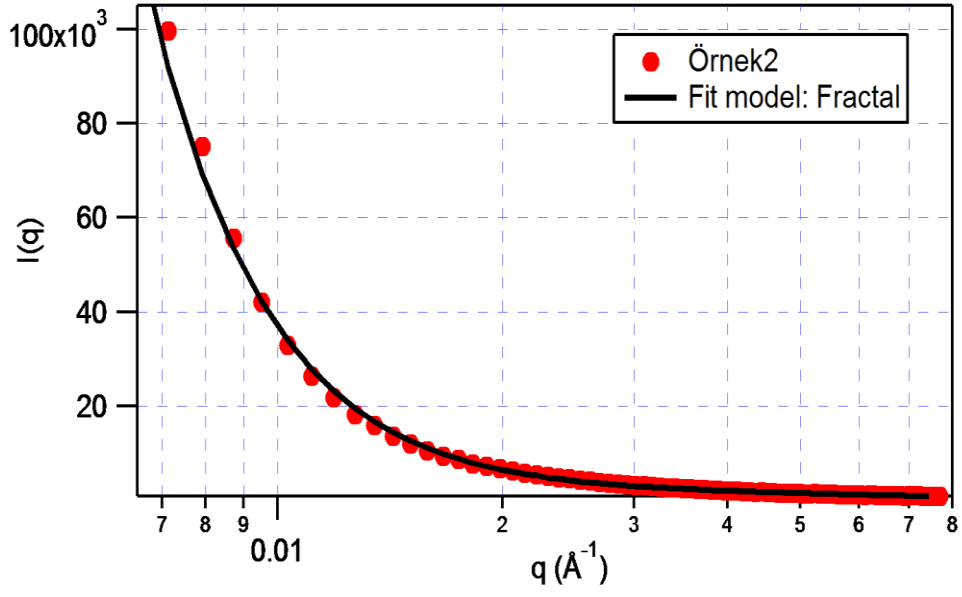
şeklinde elde edilir.

4.2.1.1. Fit işlemleri sonucunda elde edilen uyum grafikleri

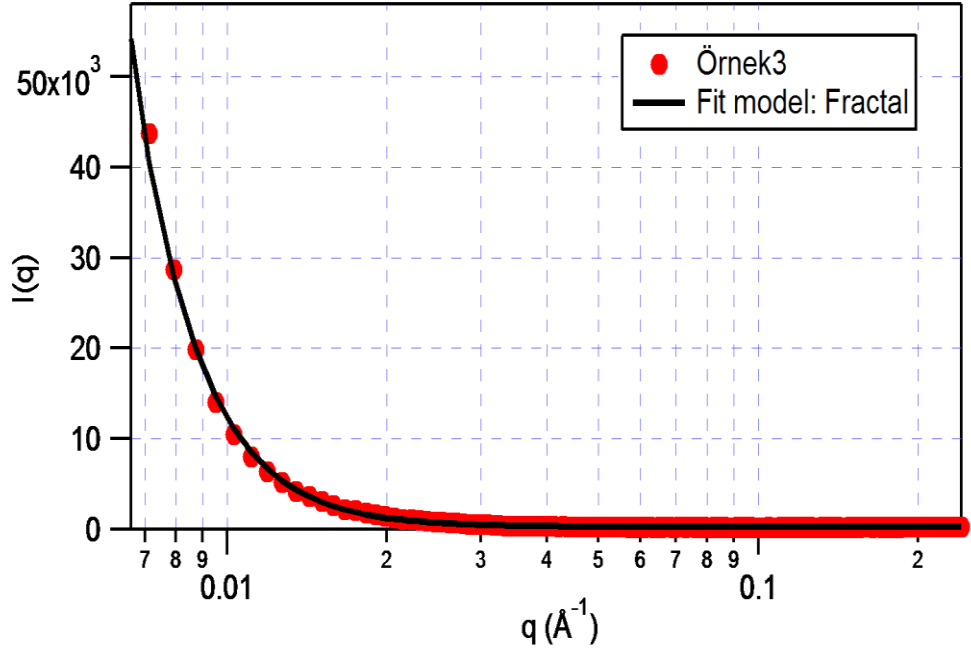
Örnek1, Örnek2, Örnek3, Örnek4 örnekleri için fit işlemleri sonucunda çizilmiş grafikler aşağıda gösterilmiştir(Şekil 4.9-4.12).



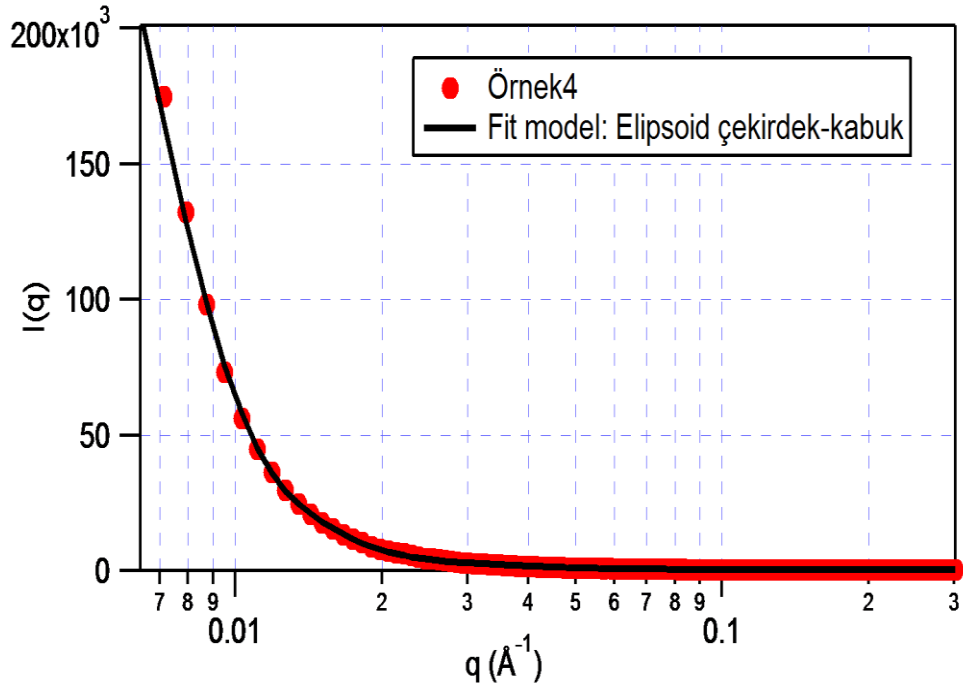
Şekil 4.9. Örnek1 için saçılma uyum grafiği



Şekil 4.10. Örnek2 için saçılma uyum grafiği



Şekil 4.11. Örnek3 için saçılma uyum grafiği



Şekil 4.12. Örnek4 için saçılma uyum grafiği

4.2.1.2. Fit işlemleri sonucu bulunan veriler

Örnek1, Örnek2, Örnek3, Örnek4 örnekleri için fit işlemleri sonunda hesapladığımız yapısal parametreler aşağıdaki çizelgede sunulmaktadır.

Çizelge 4.4. Örnek1 örneği için fit işlemleri sonunda hesapladığımız yapısal parametreler

Igor Programı sonuçları: Örnek1, Fractal					
Skala	R_{blok} (Å)	Fractal boyut	l_c (Å)	$\Delta\rho_{blok}$ (Å ⁻²) $\times 10^{-6}$	Bkg (cm ⁻¹)
0.239516	4.07	2.8	370.3	6.2	1137.1

Çizelge 4.5. Örnek2 örneği için fit işlemleri sonunda hesapladığımız yapısal parametreler

Igor Programı sonuçları: Örnek2, Fractal					
Skala	$R_{blok} (\text{Å})$	Fractal boyut	$l_c (\text{Å})$	$\Delta\rho_{blok}$ (Å^{-2}) $\times 10^{-5}$	Bkg (cm^{-1})
0.21	38.4	2.6	401.2	4.6	645.5

Çizelge 4.6. Örnek3 örneği için fit işlemleri sonunda hesapladığımız yapısal parametreler

Igor Programı sonuçları: Örnek3, Fractal					
Skala	$R_{blok} (\text{Å})$	Fractal boyut	$l_c (\text{Å})$	$\Delta\rho_{blok}$ (Å^{-2}) $\times 10^{-6}$	Bkg (cm^{-1})
0.17	-	2.9	587.0	3.1	237.8

Çizelge 4.7. Örnek4 örneği için fit işlemleri sonunda hesapladığımız yapısal parametreler

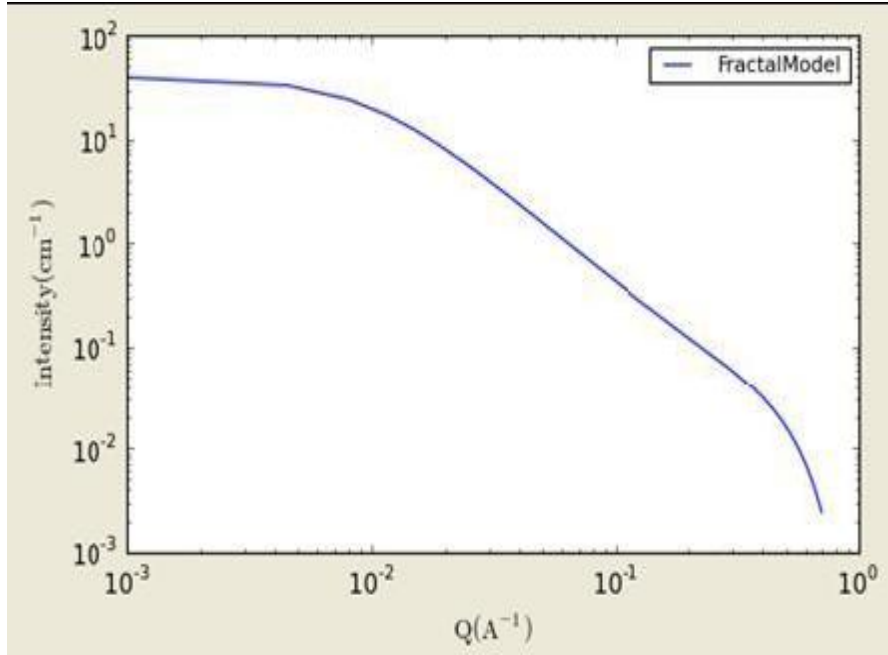
Igor Programı sonuçları: Örnek4, Elipsoid çekirdek-kabuk							
Skala	Çek.büy. yar. (Å)	Çek.küç. yar. (Å)	Elips.büy. yar. (Å)	Elips.küç. yar. (Å)	$\rho_{\text{Çekirdek}}$ (Å ⁻²) x10 ⁻⁷	ρ_{Kabuk} (Å ⁻²) x10 ⁻⁷	Bkg (cm ⁻¹)
1.49	332.46	217.77	431.55	31.7	4.28	4.9	352.16

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

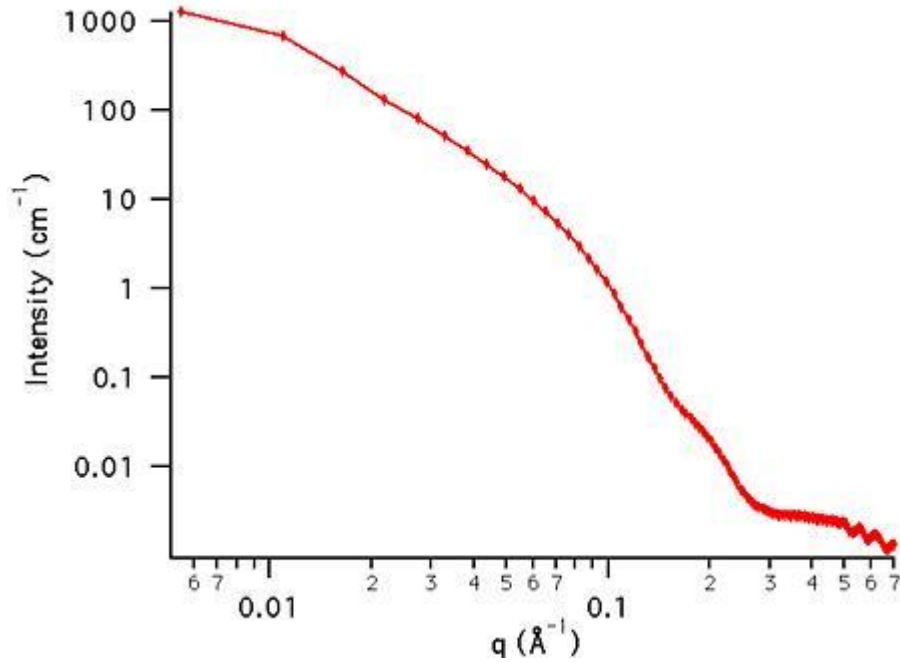
Küçük açılarda X-ışını saçılması (SAXS) yöntemi ile nano boyutlu yapılar içeren örneklerin saçılma desenlerinden yararlanılarak yapı ile ilgili pek çok bilgiye ulaşmak mümkündür. Günümüzde atomik boyutlardan başlayarak moleküler boyuta, ardından mikro ve nano boyuta kadar yapıya müdahale edilerek istenilen özellikte malzemeler sentezlenebilmektedir. Bu tez kapsamında da polimer örnekler sentezlenerek çalışılmıştır. Yine bu tez kapsamında SAXS yöntemi ile nano boyutta karakterizasyon gerçekleştirilmiştir.

SAXS çalışmaları ile elde edilen yapısal parametreler Çizelge 4.3-4.7’de sunulmuştur. İlk olarak ulaşabileceğimiz yapısal parametre, Guinier yaklaşımından elde edilen jirasyon yarıçapı değerleridir. Ulaşabileceğimiz bir diğer yapısal parametre örneklerin nano oluşumlarıdır. Çizelge 4.3’te nano oluşumların plaka şeklinde olduğu Easywaxs programı sayesinde anlaşılmıştır. Ayrıca Fractal yapı ile uyum gösteren örnekler için blok yarıçapı, korelasyon uzunluğu, Fractal boyut ve blok yoğunluğu; Elipsoid çekirdek-kabuk yapı ile uyum gösteren örnek için büyük çekirdek yarıçapı, küçük çekirdek yarıçapı, elipsoid büyük yarıçap, elipsoid küçük yarıçap, çekirdek yoğunluğu ve kabuk yoğunluğu gibi yapı ile ilgili bilgilere ulaştık.

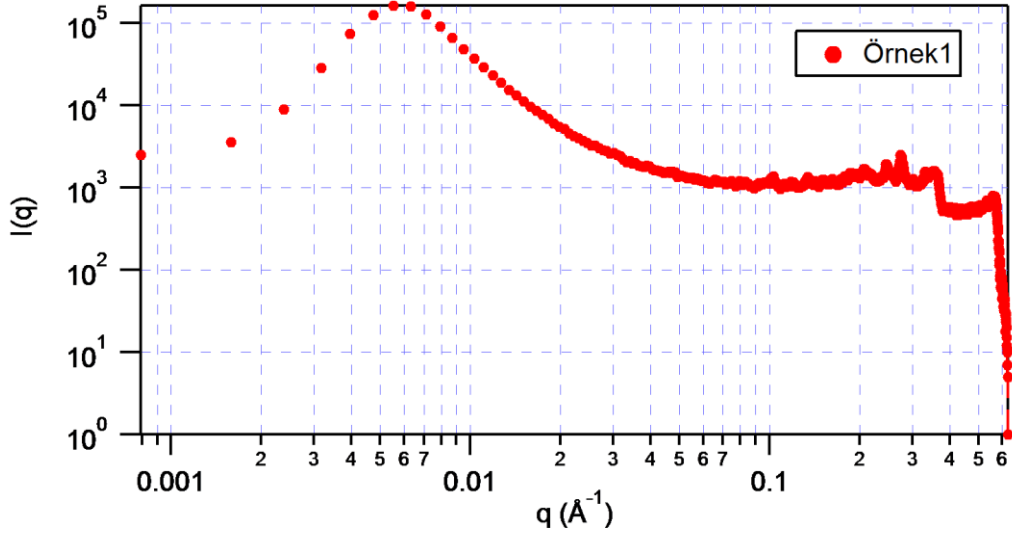
DeneySEL verinin, kuramsal olarak hesaplanan veriler ile uyumundan elde edilen sonuçlara göre, Örnek1, Örnek2, Örnek3, Örnek4 polimer örneklerinin Elipsoid çekirdek-kabuk ve Fractal şeklinde yapılardan oluştuğu söylenebilir. Burada Örnek4 örneğinin Elipsoid çekirdek-kabuk yapıda olduğu ve diğer örneklerin Fractal yapıda olduğu görülmüştür. Aşağıda Fractal yapı ve Elipsoid çekirdek-kabuk yapının saçılma desenleri ve Örnek1, Örnek2, Örnek3, Örnek4 için saçılma desenleri ayrı ayrı gösterilmiştir. Ayrıca bu yapılar için uyum grafikleri Şekil 4.9-4.12 arasında gösterilmiştir.



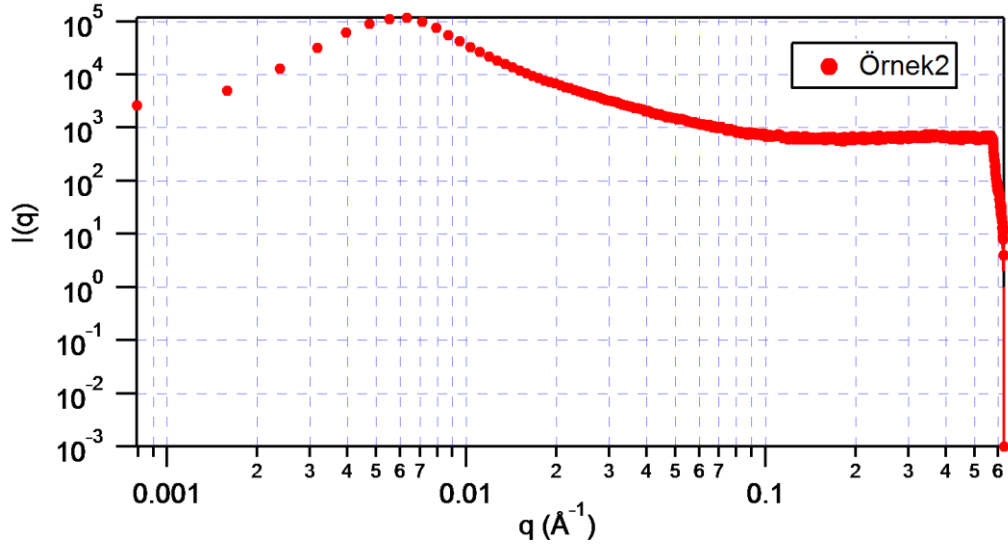
Şekil 5.1. Fractal model için saçılma deseni



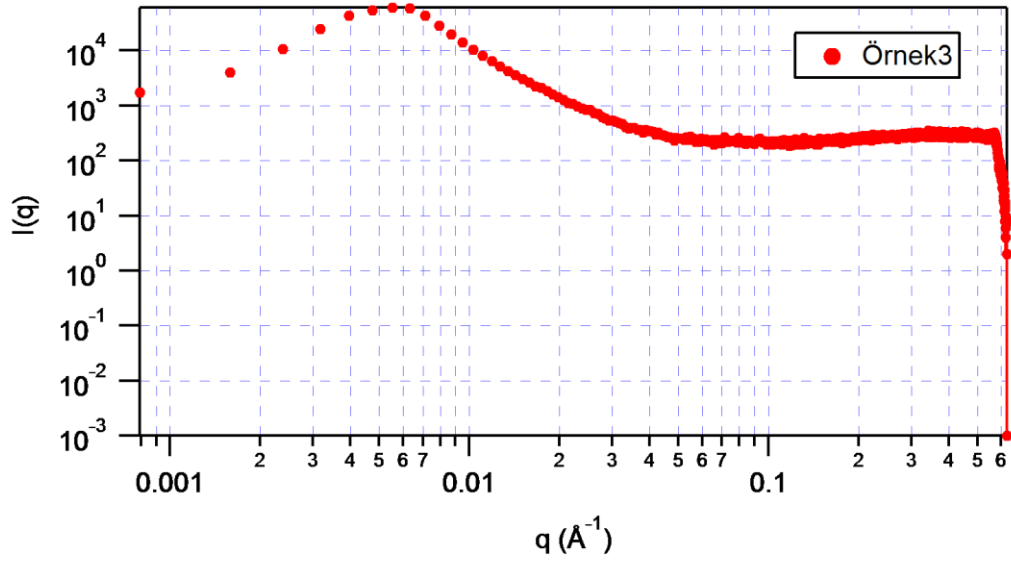
Şekil 5.2. Elipsoid çekirdek-kabuk model için saçılma deseni



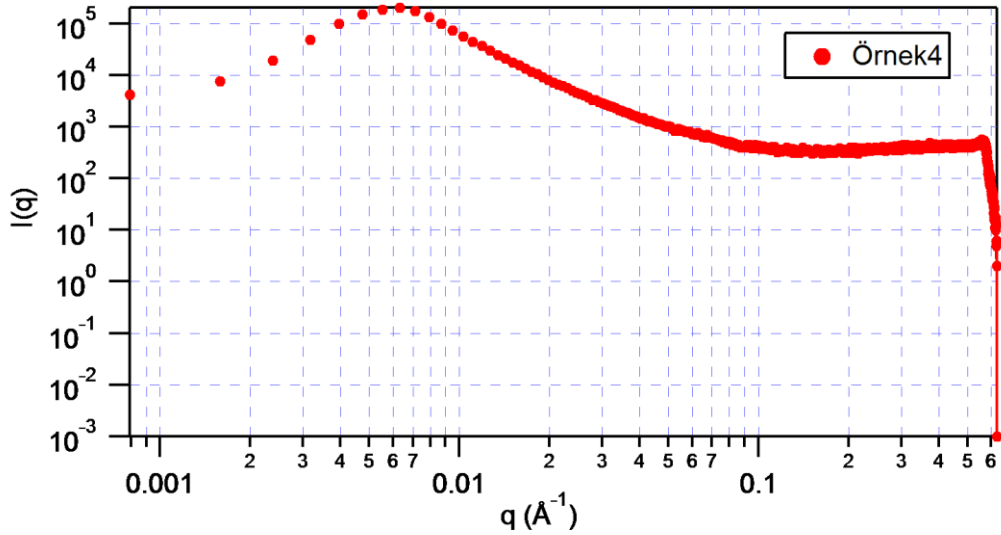
Şekil 5.3. Örnek1 için saçılma deseni



Şekil 5.4. Örnek2 için saçılma deseni



Şekil 5.5. Örnek3 için saçılma deseni



Şekil 5.6. Örnek4 için saçılma deseni

“IGOR Pro6” programı ile örneklerin $I(q)$ - q 'ya karşılık saçılma desenleri yukarıda görüldüğü gibi çizilmiştir. Bu saçılma desenleri yine programın kendi içinde bulunan yaklaşık doksan model ile tek tek karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda örneklerimiz için en uygun modellerin Fractal model ve Elipsoid çekirdek-kabuk model olduğu anlaşılmıştır.

Tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda genel olarak aşağıdaki bilgilere ulaşılmıştır.

- Polimer örneklerin içerdiği nano oluşumları belirlenmiştir.
- Belirlenen nano oluşumların boyutları, şekilleri ve elektron yoğunlukları kurulan yapısal modeller ile karakterize edilmiştir.
- Nano oluşumlar, elipsoid çekirdek-kabuk ve Fraktal şeklindedir.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Şanlıurfa'da doğdu. İlköğrenimini doğduğu köy olan Ballıca köyünde tamamladı. Daha sonra Şanlıurfa merkezde, Merkez Ortaokulu ve Şanlıurfa Lisesini bitirdi. 2004 yılında Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği bölümünü kazandı. Buradan mezun olduktan sonra Harran Üniversitesi Fizik Anabilim dalında Yüksek Lisans yapmaya başladı. Burada genel olarak X-Işınları üzerinde tez çalışmasını sürdürdü. Tez çalışmasında Küçük Açık X-Işını Saçılma (SAXS) yöntemi ile bazı Polimerleri inceledi. İyi derecede İngilizce ve temel seviyede İtalyanca bilmektedir.

İLETİŞİM BİLGİLERİ

Adı Soyadı: Ömer ALTUNDAĞ

Doğum tarihi: 02 Haziran 1986

Doğum yeri: Ş.Urfa/Türkiye

Email: omeraltundag86@gmail.com

KATILDIĞI ULUSAL VE ULUSLARARASI TOPLANTILAR

1-Üçüncü Uluslararası Kristalografi Kongresi (Haziran 2012/İzmir)

2-Türk Hızlandırıcı Merkezi Işık Kaynakları (SR) Kullanıcıları

Toplantısı (Ekim 2012/Ankara)

KAYNAKLAR

- ALS-NIELSEN J., MCMORROW D, 2000, Elements of Modern X-ray Physics, John Willey&Sons, New York
- BATAT, P., 2008. Bazı Hidrojellerin ve Polimer Kaplı Nanomanyetik Parçacıkların Yapılarının Saxe Yöntemi ile İncelenmesi. Hacettepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 86s.
- BAYSAL, B.,1981, Polimerizasyon Reaksiyonları, Polimer Kimyası, Çağlayan Basımevi
- BOGOEVA-GACEVA, G. and ANDONOVA, A., 1993, "Synthesis and properties of polyelectrolities based on dimethylaminoethyl methacrylate quaternary salt" Polymer, 34(18), 3934-3939.
- BOX G.E.P., HUNTER W.G., HUNTER J.S., 1978, Statistics for Experimenters, John Wiley & Sons.
- CULLITY. B.D, 1996, X ışınlarının Difraksiyonu, (Çev. A. Sümer), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- DEBYE, P., 1915. Zerstreung von röntgenstrahlen. Scattering from noncrystalline substances. Ann. Phys. 46, 809–823.
- DYSON, N. A., 1973, X-rays in atomic and nuclear physics. Longman
- FEIGIN,L.A.,SVERGUN, D. I., 1987.Structure Analysis by Small-angle X-ray and Neutron Scattering. Plenum Pres,335p, New York.
- GLATTER, O., KRATKY O., 1982, Small Angle X-Ray Scattering, Academic Pres,515p London.
- GUINIER, A., FOURNET, G., 1955, Small Angle Scattering of X-Rays, Wiley, 268p New York.
- GUNDUZ, E., 1989, Modern Fiziğe Giriş, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi, İzmir
- HAYTER, J. B. and PENFOLD, J., 1981, J. Mol. Phys., 42, 109
- J. TEIXEIRA,1988, J. Appl. Cryst., vol. 21, p781-785
- KABAK, M., 2004, X-Işınları Kristalografisi, Bıçaklar Kitabevi,234s, Ankara.
- KOTLARCHYK, M.; CHEN, 1983, S.-H. J. Chem. Phys., 79, 2461.
- KRANE, KENNETH S., 1998, Introductory Nuclear Physics, John Willey&Sons, NewYork

- LIFSHIN, E.,1999. X-ray Characterization of Materials.Wiley, Vol.4, p 211-255
- LI LI, M., 2005, Structural Analysis of Cylindrical Particles by Small Angle X-ray Scattering, Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. Nat.) in Fach Chemie der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität, Bayreuth
- MARTIN J.E., AND HURD A. J., 1987, Scattering from Fractals, *J. Appl. Cryst.*, 20, 61-78
- MULLER, M., 2000. *J. Appl. Cryst.* 33, 421-423
- ORUJALIPOOR , I., 2012. Sikloheksen Orta Zincirli Polistiren veya Polikaprolakton Polimerlerinin Karakterizasyonu ve Sıcaklığa Bağlı Yapısal Davranışlarının İncelenmesi. Hacettepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 117s.
- OZCAN, Y., 2008. Çevresel Etkilere Duyarlı Blok KopolimerlerinYapılarının SAXS Yöntemi ile İncelenmesi. Hacettepe Üniversitesi, Doktora Tezi, Ankara, 154s.
- PUTNAM, C.D., HAMMEL, M., HURA, G.L., AND TAİNER J.A.,2007. X-ray solution scattering (SAXS) combinedwith crystallography and computation:defining accurate macromolecular structures, conformations and assemblies in solution. *Quarterly Reviews of Biophysics*, 40 (3); 191–285.
- ROE, R. J.,2000, *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, Oxford University Press, 352p, Oxford.
- SCHMIDT, P. W., 1965, *Acta Cryst.*, 19, 938
- SVERGUN, D. I., 1987, *Structure Analysis by Small-angle X-ray and Neutron Scattering*, Plenum Pres, New York
- TORKKELI,M., 2000. *Saxs Studies On Ionomers and Polymer-Amphiphile Complexes*. University of Helsinki, Helsinki, 62p.

Web Siteleri

<http://iramis.cea.fr/scm/lions/techniques/saxs/>

http://whisky.ill.fr/events/bombannes/Spalla_Bombannes04.pdf

<http://www.physics.queensu.ca/~saxs/Crazinginpolymers.html>

<http://www.ncnr.nist.gov/index.html>

<http://www.polimernedir.com/polimer-nedir-2>

ÖZET

Bu tez kapsamında Küçük açılarda X-ışını saçılması (SAXS) yöntemi ile bazı polimer malzemelerin karakterizasyonu yapılmıştır. SAXS yöntemi, örneklerin nano boyuttaki elektron yoğunluğu farklılığına göre maddeleri karakterize eder. Bu çalışmada toz halindeki polimer örneklerini homojen bir yapı elde etmek için agat havanda iyice ezdik ve örnek tutucu sayesinde cihazdaki yuvasına yerleştirdik. Daha sonra X-ışını kaynağını açarak örneklerin bu ışınlarla etkileşmesini sağladık. Örnekten küçük açılarda saçılan X-ışını şiddetleri, saçılma açısının bir fonksiyonu olan \vec{q} (saçılma vektörü) büyüklüğüne göre elde edilerek bu verilerden yapı ile ilgili bilgiye ulaştık. Toz formunda olan her örnek için “EasySWAXS” rogramı yardımı ile örneklerin içeriğindeki nano oluşumların jirasyon yarıçaplarını hesapladık. Aynı program sayesinde örneklerin içeriğindeki nano oluşumların plaka şeklinde olduğunu anladık. Son olarak “IGOR Pro6” programı vasıtası ile örneklerimiz için uygun olan yapı modellerini belirledik. Bu program ile örneklerimiz için en uygun modellerin Oblate Core shell” yani “elipsoid çekirdek-kabuk” ile “Fractal” modeli olduğunu gördük.

SUMMARY

In this thesis had been done characterization of some polymer materials with small angle X-ray scattering (SAXS) method. SAXS method does characterize the samples of nanosized by the difference in electron density. In this study, samples of powdered polymer trampled at agate mortar to obtain a homogeneous structure and with the sample holder placed on the device slot. Then opening the source of X-ray beams provided the interact these beams with samples. Small angles X-ray intensities scattered from the sample as a function of scattering angle \vec{q} (scattering vector) were obtained according to the size information on the structure of this data has been met. For each instance in the form of dust with the help of "Easy SAXS" program nano-entities content of the samples gyration radius calculated. With the same program content of the samples nano formations found that the in the form of plate. Finally, by means of "IGOR Pro6" program, for examples which is suitable for building models detected. With this program we saw the most appropriate model for our examples the "Oblate Core shell" or "Ellipsoidal core-shell" and "Fractal".